

ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA RUPTURA DE NANOCONTACTOS  
METÁLICOS: HACIA LA INTERPRETACIÓN DE LOS  
HISTOGRAMAS DE CONDUCTANCIA

Por

CARLO LUIS GUERRERO CONTRERAS

Tesis de Grado presentada como requisito parcial  
para optar el Título de Doctor en Ciencias  
Mención Física

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

I.V.I.C.

CENTRO DE ESTUDIOS AVANZADOS

CARACAS

MARZO, 2010

RESUMEN DE LA TESIS DE GRADO PRESENTADA PARA OPTAR AL  
TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
MENCION FISICA

ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LA RUPTURA DE NANOCONTACTOS  
METÁLICOS; HACIA LA INTERPRETACIÓN DE LOS HISTOGRAMAS DE  
CONDUCTANCIA

por

Carlo Luis Guerrero Contreras

Centro de Estudios Avanzados

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

I.V.I.C.

Caracas, Marzo de 2010

Pedro A. Serena

Ricardo Paredes

Directores de Tesis

Ernesto Medina D.

Tutor de Tesis

El interés en el estudio de sistemas de baja dimensionalidad ha aumentado con el surgimiento de nuevas técnicas tanto experimentales como teóricas. En la

física de estructuras de unos pocos átomos o de sistemas mesoscópicos existen varias técnicas de estudio. Entre las más factibles y menos costosas de realizar se encuentra el estudio experimental de nanocontactos metálicos, que permite obtener información sobre las propiedades estructurales y de transporte del material a escala nanométrica. La presente tesis pretende entender la correlación entre la geometría de los nanohilos metálicos y las propiedades de transporte electrónico, para poder obtener una interpretación de la información que se esconde en los experimentos de histogramas de conductancia, tomando en cuenta diversos materiales y criterios experimentales. Para ello se toma como base la simulación de los experimentos de ruptura de nanocontactos, por medio del método de Dinámica Molecular. Analizamos la ruptura de uniones de Níquel, Aluminio y Cobre, obteniendo estructuras estables de cadenas pentagonales, el estudio se realiza por medio de la evaluación de distintas orientaciones iniciales y temperaturas, y se muestra un novedoso método por medio del cual realizar un análisis de histogramas de sección mínima para estudiar las estructuras tipo capas y subcapas que se producen durante la ruptura del nanocontacto.

Palabras Clave: Nanocontacto, Dinámica Molecular, Histogramas de Sección mínima.





## AGRADECIMIENTOS

Antes que a cualquiera agradezco a mí ser supremo.

Al *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas* por la oportunidad de llevar a cabo este trabajo. Al *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* de España, en especial al *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*, y a todo su personal.

Debo agradecer muchísimo a mi esposa, quien con paciencia y dedicación ha sabido llevarme al termino de este y otros proyectos de mi vida. A mi maestra en las matemáticas, ciencias y ética mi madre Celia A. A mi padre Carlos G. quien me llevo siempre a la ciencia.

A Pedro Serena con quien he aprendido mucho más que habilidades, quien me ha apoyado con su experiencia, conocimiento y ánimo; Anwar H. por mostrarme otros mundos; Pedro García-Mochales gran compañero de discusiones y apoyo en los peores y mejores momentos; Ricardo Paredes por su apoyo y dedicación; Ernesto Medina por la adopción y apoyo en el presente trabajo; Franchesc Torres por enseñarme el manejo de muchas herramientas y habilidades; Arnaldo Donoso, Marisel Díaz, José L. Costa-Krämer. A Samuel P., Ángel M., Martín L., José F., Jeannette S., Omar C., Rafael N., Elvis H., y David S., por ser compañeros y personas con la cuales la física y la vida se pueden discutir. A mis amigos de toda la vida por su apoyo: Jhoan T., Luis R., Daniel M., Ramón B. y Floralba L. A mis hermanos Carlos, Cesar, Cliver, Carlin por estar siempre allí. A mis suegros Antonio y Beni.

En especial a mi hija Ana Lucia, a quien le quite un tiempo para realizar este y otros proyectos anteriores. A Adán P. quien me tendió una mano cuando no sabía dónde estaba. Y a todos aquellos que sin nombrar saben que estarán siempre presentes en estas líneas con sus consejos, discusiones y apoyo.

## **DEDICATORIA**

A mis Padres

A mi esposa e hija

Y especialmente a mi primo y abuela.

## INDICE GENERAL

Resumen.....	iii
Agradecimiento.....	v
Lista de Tablas.....	x
Lista de Figuras.....	xi
Capítulo 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
Capítulo 2 .....	8
2.- PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA.....	8
2.1.- HISTOGRAMAS DE CONDUCTANCIA EN NANOCONTACTOS METÁLICOS.....	9
2.1.1.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	9
2.1.2. OTROS MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOHILOS .....	18
2.2.-CONDUCTANCIA DE CONTACTOS METÁLICOS .....	19
2.2.1.-MODELO DE MAXWELL PARA LA CONDUCTANCIA DE UNA CONSTRICCIÓN ÓHMICA .....	22
2.2.2.- MODELO DE SHARVIN PARA LA CONDUCTANCIA.....	23
2.2.3.- MODELO DE LANDAUER PARA LA CONDUCTANCIA.....	26
Capítulo 3 .....	31
3.- TÉCNICAS DE SIMULACIÓN.....	31
3.1.- DINÁMICA MOLECULAR.....	33
3.2.-SIMULACION DE LA RUPTURA DE UN NANOCONTACTO.....	40
3.2.1.-CONDICIONES INICIALES. ....	43
3.2.2.-CÁLCULO DE LA SECCIÓN MÍNIMA.....	50
3.2.3.-CONDICIONES DE BORDE PERIÓDICAS.....	52
3.3.- METODO DEL ÁTOMO EMBEBIDO .....	56

3.3.1.- PRINCIPIOS DEL MÉTODO .....	58
3.3.2.- FUNCIONES DE EMBEBIMIENTO PARA EL COBRE.....	60
3.3.3.- FUNCIONES DE EMBEBIMIENTO PARA EL NÍQUEL Y EL ALUMINIO...	62
3.4.- VISUALIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, PROGRAMA ATOMEYE .....	63
Capítulo 4 .....	66
4.- PRESENTACION DE RESULTADOS: HISTOGRAMAS DE CONDUCTANCIA .....	66
4.2.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	80
4.2.1.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [111]. .....	80
4.2.2.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [100]. .....	82
4.2.3.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [110]. .....	84
4.2.4.- SECCIONES ALTAS <i>VERSUS</i> SECCIONES BAJAS .....	85
4.2.5.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [111].....	86
4.2.6.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [100].....	88
4.2.7.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [110].....	89
4.3.- COMPARACIÓN HISTOGRAMAS DE SECCIÓN MÍNIMA VS. HISTOGRAMA DE CONDUCTANCIA .....	90
4.3.1.- $H(S_m)$ <i>VERSUS</i> $H(G)$ EN EL CASO DEL ALUMINIO.....	91
4.3.2.- $H(S_m)$ <i>VERSUS</i> $H(G)$ EN EL CASO DEL COBRE. ....	95
4.3.3.- $H(S_m)$ <i>VERSUS</i> $H(G)$ EN EL CASO DEL NÍQUEL.....	100
Capítulo 5 .....	105
5.1.- LA FORMACIÓN DE MONÓMEROS Y DÍMEROS DURANTE LA RUPTURA DE NANOCONTACTOS.....	105
5.2.- ALGORITMO DE SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE MONÓMEROS Y DÍMEROS.....	109
5.3.- EL ENTORNO DE LOS MONÓMEROS Y DE LOS DÍMEROS.....	119

5.4.- EL ENTORNO NO LOCAL DE MONÓMEROS Y DÍMEROS .....	131
Capítulo 6 .....	139
6.1.- CADENAS PENTAGONALES.....	140
6.2.- METODOLOGÍA PARA IDENTIFICACIÓN DE ANILLOS PENTÁGONALES: LA FUNCIÓN ANGULAR. ....	142
6.3.- ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA OBTENCIÓN DE CADENAS PENTAGONALES.....	146
6.5.- FUERZA <i>VERSUS</i> FORMACIÓN DE PENTÁGONOS .....	161
6.6.- ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LAS CADENAS PENTAGONALES Y SECCIONES PRE-PENTAGONALES.....	172
6.7.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CUELLOS: MÁS ALLÁ DE LA DETERMINACIÓN DE LAS FUERZAS.....	181
6.8.- UN VISTAZO A LO QUE OCURRE EN LA SECCIONES GRANDES. ....	194
6.9.- EL CRITERIO DE VON MISES .....	197
Capítulo 7 .....	203
7.1.- ESTADÍSTICA DE RUPTURA Y OBSERVACIÓN DE CAPAS .....	206
7.2.- FACETEO Y SECCIONES ESTABLES EN EL HISTOGRAMA DE SECCIÓN. ....	214
7.3.- MODELOS DE SECCIONES TRANSVERSALES.....	227
7.4.- CORRELACIONES ENTRE CURVAS .....	230
Capítulo 8 .....	237
Conclusiones Generales.....	237
Posibles líneas de trabajo en el futuro. ....	243
Bibliografía.....	246
Apéndice A:.....	246
CURRICULUM VITAE.....	258

## Lista de Tablas

Tabla 1. Notación usada para identificar los diversos paralelepípedos FCC usados como nanohilo de partida en las simulaciones. ....	70
Tabla 2. Temperatura de fusión y de ebullición, estructura cristalográfica y parámetro de red de los elementos estudiados en esta tesis.....	70
Tabla 3. Temperaturas en las cuales se realizan las simulaciones de dinámica molecular. ....	71

## Lista de Figuras

Figura 1. Curvas típicas de conductancia obtenidas durante la ruptura de nanocontactos .....	12
Figura 2. Histogramas de conductancia para nanocontactos .....	15
Figura 3. Esquema del sistema empleado para la Ruptura Mecánica Controlada de Uniones .....	15
Figura 4. Histograma de Cobre y Sodio. ....	17
Figura 5. Esquema básico del funcionamiento mecánico y electrónico de un STM .....	18
Figura 6. Esquema del límite de Knudsen de conducción balística.....	25
Figura 7. Esquema de barreras que propone Landauer.....	28
Figura 8. Esquema representativo de la técnica de ruptura de nanocontactos por STM. ....	43
Figura 9. Planos representativos de las orientaciones [100], [110] y [111].....	44
Figura 10. Comportamiento típico de la temperatura y la energía total, en una ruptura completa.....	47
Figura 11. Esquema utilizado para el cálculo de la sección mínima de un nanocontacto .....	51
Figura 12. Condiciones de borde periódicas en una dimensión .....	54
Figura 13. Condiciones de borde periódicas en dos dimensiones. ....	55
Figura 14. Curva de sección mínima vs tiempo .....	67
Figura 15. Esquema idealizado de la construcción de los histogramas de sección mínima. ....	69
Figura 16. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de cobre, tamaño A. ....	74
Figura 17. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de cobre, tamaño C .....	75
Figura 18. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de níquel, tamaño A .....	76
Figura 19. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de níquel, tamaño C .....	77
Figura 20. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de aluminio, tamaño A .....	78
Figura 21. Histograma de sección mínima $H(S_m)$ obtenido para nanohilos de aluminio, tamaño C .....	79
Figura 22. Histograma de conductancia $H(G)$ para aluminio .....	92
Figura 23. Histograma de conductancia del aluminio, obtenido a 300 K usando la técnica STM .....	93
Figura 24. Histograma experimental de conductancia para el oro y el cobre.....	98

Figura 25. Detalle del histograma de sección mínima mostrado en la figura 17.....	98
Figura 26. Histograma de conductancia de cobre, obtenido mediante la técnica MCBJ.....	100
Figura 27. Histogramas de la conductancia $H(G)$ de nanocontactos de níquel, a 4.2 K.....	101
Figura 28. Histograma de Cobre, a 300 K STM, en presencia de campo magnético .....	102
Figura 29. Dependencia con el campo magnético del histograma de conductancia del níquel. ....	103
Figura 30. Estructuras con sección mínima $S_m \sim 1$ , Ni A [110 4K] .....	109
Figura 31. Fracción de monómeros, dímeros y otro tipo de estructuras, de níquel. ....	114
Figura 32. Fracción de monómeros, dímeros y otro tipo de estructuras, de aluminio. ....	116
Figura 33. Fracción de monómeros, dímeros y otro tipo de estructuras, de cobre. ....	118
Figura 34. Vecindad o entorno local del monómero y dímero, Níquel A. ....	121
Figura 35. Vecindad o entorno local del monómero y dímero, Níquel C.....	124
Figura 36. Vecindad o entorno local del monómero y dímero, Aluminio A .....	125
Figura 37. Vecindad o entorno local del monómero y dímero , Aluminio C .....	127
Figura 38. Vecindad o entorno local del monómero y dímero, Cobre A.....	128
Figura 39. Vecindad o entorno local del monómero y dímero, Cobre C.....	131
Figura 40. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia $z$ del átomo central .....	134
Figura 41.. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia $z$ del átomo central .....	135
Figura 42. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia $z$ del átomo central .....	136
Figura 43. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia $z$ del átomo central .....	138
Figura 44. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia $z$ del átomo central. ....	138
Figura 45. Vista lateral y corte transversal de una cadena de tipo pentagonal, Cu tamaño C 4K [100]...	141
Figura 46. Parámetro $\alpha(z)$ Cu tamaño C 4K [100]. ....	145
Figura 47. Probabilidad de encontrar una cadena con un número de anillos pentagonales ( $n_p$ ) igual o mayor a 2,3,4, etc, para los tres metales cobre, níquel y aluminio .....	148
Figura 48. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima $S_m^* = 4, 5$ y 6. Cobre .....	153
Figura 49. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima $S_m^* = 4, 5$ y 6. Níquel.....	155



Figura 50. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima $S_m^*=4, 5$ y 6. Aluminio .....	157
Figura 51. Histograma con la distribución de longitudes máximas $L_p^m$ . Histograma del número de anillos pentagonales que alcanza una cadena antes de romperse. Cobre 4K tamaño C [100] .....	158
Figura 52. Histograma con la distribución de longitudes máximas $L_p^m$ . Histograma del número de anillos pentagonales que alcanza una cadena antes de romperse. Níquel 4K tamaño A [100]. .....	159
Figura 53. Proyección lateral de seis diferentes configuraciones obtenidas durante la evolución de un nanoalambre de cobre tipo C que es deformado en la dirección [100] a una temperatura de 4K.....	163
Figura 54. Evolución de la sección mínima $S_m$ , la longitud de la cadena pentagonal $L_p$ , y la fuerza $F$ . Cobre 4K tamaño C [100].....	164
Figura 55. Evolución de la fuerza y la sección mínima cobre sección A. Intervalo de tiempo en el que la cadena pentagonal aparece, crece y se rompe. Cobre 175K tamaño A [100]. .....	166
Figura 56. Evolución de la sección mínima y de la fuerza filtrada mediante técnicas FFT, Cobre 175K tamaño A [100] .....	167
Figura 57. Escenas correspondientes a diferentes momentos de la ruptura de un nanohilo de cobre con sección grande (tipo A) que es sometido a $T=175$ K a una deformación en la dirección [100]. .....	169
Figura 58. Continuación de la evolución de la cadena pentagonal mostrada en la figura 57. ....	170
Figura 59. Continuación de la evolución de la cadena pentagonal mostrada en las figura 57 y 58.....	171
Figura 60. Corte transversal del nanohilo pentagonal (Cobre).....	174
Figura 61. Cuatro configuraciones de cadenas pentagonales, Cobre 4K tamaño C [100].....	175
Figura 62. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica cobre A 4K [111] .....	177
Figura 63. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica cobre A 4K [100] .....	177
Figura 64. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica cobre A 4K [100] continuación de la anterior.....	178
Figura 65. Secuencia de cuatro configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica. Cobre A 4K [100]......	179

Figura 66. Corte transversal sección $S_m=12$ , para la secuencia de ruptura mostrada en la figura 64.....	180
Figura 67. Corte transversal de un cuello de cobre, estirado en la dirección [111] a 4 K, tamaño C. ....	181
Figura 68. Coordinación atómica en una nanocadena pentagonal. Cobre 4K tamaño C [100] .....	182
Figura 69. Visualización de la coordinación atómica en una nanocadena pentagonal. Cobre 4 K [100], tamaño C .....	183
Figura 70. Representación de la centro-simetría por átomo. Cobre 4 K, [100], tamaño C.....	184
Figura 71. Secuencia correspondiente a las escenas 1-5 que muestran la deformación a lo largo de la dirección cristalográfica [100] cobre tamaño C 4K.....	187
Figura 72. Secuencia correspondiente a las escenas 6-10 en las que se muestra la continuación del proceso de deformación mostrado en la figura 71.. .....	188
Figura 73. Secuencia correspondiente a las escenas 11-15 en las que se muestra la continuación del proceso de deformación mostrado en las figuras 71 y 72. ....	190
Figura 74. Secuencia correspondiente a las escenas 16-17 en las que se muestra la finalización del proceso de ruptura mostrado en las figuras 71-73. ....	191
Figura 75. Evolución del coeficiente de deformación cortante para un átomo situado en el eje de la cadena icosaédrica, y un átomo de los que forman el anillo pentagonal, para el proceso de ruptura mostrado en las figuras 71-74. ....	193
Figura 76 Mapa de las deformaciones de un cuello de cobre tamaño A [100] 175K.....	195
Figura 77. Representación de los mapas de deformación en las cadenas pentagonales Cobre 4K, para [111] y [100] tamaño A.....	196
Figura 78. Secuencia de ruptura correspondiente a la deformación a lo largo de la dirección [110] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1015 átomos, tipo A) a una temperatura de 4K.....	199
Figura 79. Secuencia de ruptura correspondiente a la deformación a lo largo de la dirección [100] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1029 átomos, tipo A) a una temperatura de 175 K.....	200
Figura 80. Dos escenas correspondientes a la deformación a lo largo de la dirección [111] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1008 átomos, tipo A) a una temperatura de 4 K.....	201
Figura 81. Dos escenas correspondientes a la deformación a lo largo de la dirección [110] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1015 átomos, tipo A) a una temperatura de 4 K.....	202

Figura 82. Medida del espectro de abundancia del número de átomos al crecer <i>cluster</i> de Sodio.....	204
Figura 83. Relación entre las pendientes para distintas estructuras de cuello en el caso del oro a temperatura ambiente.....	209
Figura 84. Relación entre las pendientes para diferentes estructuras para el aluminio a temperatura ambiente.....	210
Figura 85. Arreglos geométricos considerados para la construcción de las capas hexagonales (a,b) y octogonales (c,d) para alambres en FCC en la dirección [110]. .....	211
Figura 86. Comparación entre las pendientes para el oro (triángulos) y aluminio (círculos) simulados y las estructuras de capas octogonales, hexagonales, electrónicas y las denominadas subcapas hexagonales y octogonales.....	213
Figura 87. Histograma del radio del cuello (obtenido del histograma de sección mínima) para el aluminio a 300 K en la dirección [111], sección inicial grande (tamaño A) .....	218
Figura 88. Relación orden de pico vs. radio del cuello para la simulación de la ruptura de aluminio a 300 K, en la dirección [111], y tamaño A. ....	218
Figura 89. Relación orden de pico vs. Radio del cuello para al simulación de la ruptura de nanocontactos de cobre a 300 K, en la dirección [111], tamaño A.....	220
Figura 90. Histograma del radio del cuello para el cobre a 300 K en la dirección [111], tamaño A.....	221
Figura 91. Histograma del radio del cuello (obtenido del histograma de sección mínima) para el níquel a 300 K en la dirección [111], sección inicial grande (tamaño A) .....	222
Figura 92. Relación orden de pico vs. Radio del cuello para al simulación de la ruptura de nanocontactos de níquel a 300 K, en la dirección [111], tamaño A.....	222
Figura 93. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4K [111], tamaño A. ....	224
Figura 94. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4K [111], tamaño A. ....	225
Figura 95. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4K[111], tamaño A. ....	226
Figura 96. Modelo de conformación de la sección transversal para cuellos obtenido y visualizados con microscopio de transmisión electrónica de alta resolución .....	229
Figura 97. Sección transversal del cuello de cobre a 4 K, dirección [110] (tamaño C).....	229
Figura 98. Esquema donde se muestra como se construye el mapa de correlación entre histogramas.....	231

Figura 99. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [100], tamaño A, 4 K. ....	232
Figura 100. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [111], tamaño A, 4 K. ....	233
Figura 101. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [111], tamaño A, 4 K. ....	235

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

El conocimiento humano no se ve restringido solo por el límite de las herramientas o instrumentos que se usan para poder investigar, también lo está por la misma imaginación o invención humana. Entender que durante toda la historia, la posibilidad de hablar del control a escala atómica (manipulación de átomos) no es mencionado sino hasta el año 1959, es darse cuenta que la limitación humana solo es la limitación de su imaginación. Nombramos este año porque es la fecha en la cual Richard Feynman es invitado a dar un discurso en la cena de la reunión anual del *American Physical Society*, en el Instituto Tecnológico de California, el 29 de diciembre, el discurso es titulado: “*There`s Plenty of Room at the Bottom*”. Donde habla de diferentes límites de estudio de la física, y en especial del límite en las longitudes con las cuales el hombre puede trabajar. Llegando a mencionar que no existe ningún fenómeno físico que pueda impedir al hombre manejar átomos o moléculas a su antojo. Este discurso se convierte en realidad en la década de los 80, cuando los premios Nobel Rohrer y Binnig crearan el microscopio de Efecto Túnel (Binnig 1982), STM, por sus siglas en inglés, con este instrumento se pueden visualizar superficies a escala molecular y atómica, con resolución de unos cuantos nanómetros. El instrumento consta de una punta conductora la cual es movilizada nanométricamente sobre una superficie con

ayuda de un arreglo de cristales piezoeléctricos, que cambian su longitud con la aplicación de una diferencia de potencial. Llegando a movimientos de hasta un Angstrom, la superficie en estudio debe ser también conductora; al pasar la punta muy cerca de la superficie, y aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la superficie, se puede medir una corriente túnel en el orden de nanoAmperios. Esta corriente se convierte en voltaje y a su vez en distancia, obteniendo de esta forma una imagen topográfica de la superficie al barrer la punta sobre ella.

Con este instrumento se logró una de las ideas de Feynman del 59, que es manipular átomo a átomo, y hasta escribir con los mismos. El primer logro en este sentido se debe a Donald Eigler, científico del IBM que en 1989 escribe el logo de su empresa con 35 átomos de Xenón sobre una superficie de Níquel [110] (Eigler 1990). En 1986 aparece el microscopio de Fuerza Atómica, AFM (siglas en inglés) (Binnig 1986), creado por el mismo grupo de Binnig. Este instrumento cambia la forma de visualización, ya que no se necesita de una diferencia de potencial, ni de una superficie conductora, debido a que el principio físico es la visualización de la superficie por medio de la interacción entre la punta y las fuerzas de corto alcance de la superficie, conocida como van der Waals. Con esta herramienta se abre el campo al estudio de compuestos biológicos, y materiales no necesariamente conductores.

El prefijo “*Nano*” es muy frecuente en muchas de las investigaciones o publicaciones recientes, su significado es bien conocido: un factor de 10 elevado a la potencia -9, que expresa una reducción en esta magnitud de la unidad en uso,

diferenciándose del prefijo micro:  $10^{-6}$  a la  $10^{-9}$ , y de lo que conocemos como macro, que son las dimensiones comparables al tamaño de un ser humano.

El término Nanotecnología fue acuñado en un artículo por Taniguchi en 1974 (Taniguchi 1974), y aunque existen muchas definiciones de este término una simple sería: el campo de la ciencia aplicada que se basa en el control y manipulación de materiales a escalas nanométricas. Un término más actual es la nanociencia, este se refiere a las investigaciones básicas de procesos y sistemas a escala nanométrica. Estos conceptos también nos hacen pensar que aunque la terminología es actual, los procesos no, ya que desde hace mucho tiempo el hombre ha usado procesos nanométricos. Como por ejemplo las nanopartículas, que se usaron en la elaboración de los colores de los vitrales medievales, o en las pinturas prehispánicas en America (Martin 2008), también en la biología y la química siempre se ha trabajado en estas dimensiones. De la nanotecnología han surgido términos como Nanobiotecnología, Nanomecánica, Nanoingeniería, Nanomáquinas, Nanosensores, etc.

En el área de la física, el término *nano* está asociado a un cambio en los mecanismos que gobiernan los sistemas a esta escala, por ejemplo en transporte desaparecen algunos conceptos clásicos como la ley de Ohm, y aparece lo que ahora se conoce como la cuantización de la conductancia. Estos nuevos sistemas son estudiados con distintas metodologías. Un interés actual es estudiar la posibilidad de disminuir las dimensiones y el consumo de energía en los llamados nanodispositivos, para ello se debe reconocer el estudio moderno de la

denominada nanoelectrónica, donde los nanodiodos, nanoswiches, nanotransistores y nanoconductores son objeto de estudio.

Nuestro trabajo se enfoca en el estudio de los nanoconductores, también conocidos como nanoalambres o nanocables. La ley de Moore es una proposición realizada en 1965, donde Gordon Moore discute la posibilidad de que en el futuro la tecnología avance al paso de duplicar cada 18 meses el número de transistores presentes en una pulgada cuadrada de circuito integrado. Esta ley se cumple hasta nuestros días, cuestión por la cual las líneas de conducción para estas estructuras ya están llegando a un límite en lo que conocemos como modelo de conducción. A escala macro y micro la conducción es difusiva para casi todos los materiales, pero a escala nano la conducción es balística, por lo tanto el estudio de nanohilos conductores es de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. Relacionar las estructuras que se producen para construir estos nanocuellos, e investigar los fenómenos presentes en estas nanoestructuras es el objetivo principal de nuestro grupo de investigación. Este trabajo se basa en la simulación de la ruptura de nanoalambres metálicos, por medio de la Dinámica Molecular. Inspirados en los experimentos de ruptura de nanoalambres iniciada por Agrait y col. (Agrait 1993), y Muller y col. (Muller 1992), y basados en las primeras simulaciones de estos experimentos realizados por Landman y col. (Landman 1990), se ha diseñado un código por medio del cual simulamos la ruptura de nanoalambres, teniendo en cuenta que existe una relación entre la conductancia y la sección transversal del cuello al estirarse (Bratkovsky 1995).



Experimentalmente se obtienen curvas de corriente versus desplazamiento o tiempo, que luego son pasadas a conductancia, y se realiza un estudio estadístico por medio de la construcción de histogramas de conductancia, cada material tiene un histograma representativo. Recientes investigaciones han demostrado la posibilidad de obtener nanoalambres de forma controlada, como por ejemplo en el cobre (González 2004), también se han obtenido evidencias de la existencia de estructuras que responden al ordenamiento en capas (observadas en el agregados atómicos “cluster”), explicando la morfología de los histogramas de ruptura de nanocuellos (Mares 2005).

Nuestro estudio se basa en la obtención de histogramas de sección mínima de tres elementos: cobre, níquel y aluminio, y el análisis de la variación en la estructura del mismo con respecto a las condiciones iniciales, relacionando estos con las configuraciones atómicas producidas en el nanocuello. El interés en estos materiales se centra en distintos fenómenos que se producen en ellos, y que se pueden aplicar en nuevas tecnologías. El níquel tendría una aplicación directa en la obtención de interruptores o compuertas lógicas (en memorias) porque presenta un efecto de magnetoresistencia gigante a escala atómica (García 1999). Sin embargo, existe una controversia muy grande en la reproducibilidad de los histogramas de conductancia para este elemento. El cobre es el material más usado en la construcción de sistemas electrónicos y la posibilidad de obtener cadenas nanométricas controladas atrae un interés especial (Wang 2006). El

aluminio al ser uno de los metales más ligeros tendría aplicaciones en el diseño de nanocircuitos livianos, y de bajo costo.

El proyecto presenta un trabajo arduo en el cual hemos obtenido un número elevado de datos para Ni, Cu, y Al. Estos resultados son obtenidos gracias a la cooperación entre el IVIC y el CSIC de España. Todos los cálculos de la simulación en Dinámica Molecular fueron logrados con el apoyo de la estructura computacional del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Basados en la comparación entre simulaciones y experimentos con nanocontactos, se estudió la dependencia entre el histograma de sección mínima y las configuraciones iniciales, estudiar la relación entre las secciones de cuello y los números mágicos, y analizar las estructuras que producen picos en torno a sección 5, llamadas cadenas pentagonales. La forma en la que hemos dividido el trabajo es la siguiente, en el capítulo 2 realizamos una breve revisión de los antecedentes y experimentos del campo a estudiar; en el capítulo 3 expondremos la metodología que usaremos para la simulación; a partir del capítulo 4 presentamos los resultados obtenidos junto al análisis de los mismos, comenzando por la estructura de histogramas de sección mínima obtenidos; en el capítulo 5 se muestra un estudio estadístico de los primeros picos del histograma, por medio de la estadística de estructuras tipos monómeros y dímeros; en el capítulo 6 discutiremos el punto de las cadenas estables que se forman en torno a sección 5, a la cual llamaremos cadenas pentagonales, analizaremos la distribución del tensor de deformación y algunas propiedades mecánicas del cuello. El capítulo 7 muestra el análisis de las

estructuras denominadas capa o subcapa, esto por medio análisis de la morfología del histograma, y con ayuda de un novedoso método ideado en este trabajo denominado como correlación de curvas. En el capítulo 8 se presenta una breve reseña de las conclusiones generales del trabajo.

## **Capítulo 2**

### **2.- PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA**

En este capítulo vamos a introducir cuál es el principal problema que abordaremos a lo largo de esta tesis, para lo que primeramente proporcionamos una breve visión del fenómeno físico con el que se realizaron algunos de los primeros estudios experimentales en la medición de las propiedades de transporte eléctrico en sistemas nanométricos, aunque con anterioridad a este tipo de medidas ya existían otras formas de medir la conductancia de unos pocos átomos, o de observar el fenómeno de la cuantización de la conductancia (van Wess 1988). Nosotros nos enfocaremos en primer lugar en la descripción del problema a estudiar, para esto presentamos la definición de histograma de conductancia y las técnicas que se usan para obtener dichos histogramas experimentalmente. Finalizaremos con la revisión de los distintos modelos que se aplican para explicar la conducción en sistemas de baja dimensionalidad.

## **2.1.- HISTOGRAMAS DE CONDUCTANCIA EN NANOCONTACTOS METÁLICOS.**

### **2.1.1.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

El problema que abordamos en esta tesis es el estudio de las rupturas de uniones metálicas, por medio de las cuales se obtiene información sobre el transporte electrónico a través de las estructuras nanométricas que se forman al realizar el experimento. Uno de los resultados obtenidos de los experimentos de ruptura de nanocontactos son los histogramas de conductancia ( $G$ ) (Agraït 2003). La conductancia se define como el inverso de la resistencia, y es la medida de la facilidad que tiene un conductor de mantener un flujo eléctrico, medida en Siemens (S), donde  $1\text{S} = 1/\Omega$ , y  $\Omega$  es ohmio la unidad en SI de la resistencia. En los experimentos donde se obtienen los histogramas de conductancia se muestra la frecuencia con la que aparecen los diversos valores de la conductancia que se observan a medida que un contacto formado entre dos electrodos metálicos va disminuyendo de sección hasta llegar a romperse la unión entre los electrodos por completo. La caída o cambio en la conductancia se mide con respecto al tiempo (u otro parámetro, como la separación entre los electrodos, que coincide con la distancia de estiramiento  $d$  del contacto). Cada una de las curvas  $G(t)$  o  $G(d)$  se denomina traza de la conductancia, y durante el proceso de estiramiento dichas trazas se caracterizan por la aparición de escalones bien definidos (similar a los

que muestran los experimentos a baja temperatura con compuertas metálicas sobre AsGa (van Wess 1988)), como se muestra en la figura 1. Cuando se suman las veces en que se repite un valor dado de conductancia del total de curvas obtenidas, dicho escalones favorecen la aparición de estructuras con picos en el histograma, ver la figura 2, que corresponden a valores determinados de  $G$ . El primero en observar la caída de la conductancia durante el proceso de ruptura de un contacto metálico fue Gimzewski (Gimzewski 1987), quien en 1987 observa el primer escalón de la curva de corriente al contactar (“salto a contacto”) y separar (“salto a vacío o a cortocircuito”) la punta de un microscopio de efecto túnel (STM, del inglés “*Scanning Tunneling Microscope*”) sobre una superficie metálica, fabricando un puente de unos pocos átomos entre los dos conductores. A través de estos experimentos se ha concluido que la conductancia correspondiente a estructuras formadas por muy pocos átomos está cuantizada. La conductancia está cuantizada en un valor de  $G_0 = 2e^2/h$  ( $77.58 \mu S$  o  $12.9 k\Omega^{-1}$ ), donde  $e$  es la carga del electrón y  $h$  es la constante de Planck. La cuantización se debe a que cada electrón de transporte es limitado a conducir a través de los canales permitidos por el átomo.

El histograma de conductancia tiene un valor estadístico ya que representa no sólo una ruptura, sino un conjunto de ellas, así se van acumulando los valores de  $G$  obtenidos para cada ruptura (traza) y se suman, resultando estructuras de picos distintas dependiendo del material y de las condiciones del experimento (temperatura, entorno químico, campos electromagnéticos, etc.). La técnica para obtener estos histogramas consiste en realizar una experiencia donde se va

estirando un alambre o hilo metálico, o se incrusta una punta de metal muy pequeña sobre una superficie metálica para posteriormente invertir el movimiento y forzar la separación punta-superficie. La forma en cómo se realiza la ruptura del contacto es lo que aquí denominamos método de ruptura. A medida que se va alejando la punta o se estira el alambre, la sección transversal del contacto (región donde tienen lugar todos los fenómenos que conducen al rompimiento) disminuye y simultáneamente se mide la corriente que pasa por el contacto, por unidad de tiempo o por distancia de estiramiento. La reproducibilidad de las curvas individuales de caída de conductancia es discutible, mas la estructura de los histogramas creados por las misma no, aunque la representación del histograma queda limitado por el número de experiencia individuales que lo conforman, por ello nuestra propuesta inicial es aumentar la estadística para obtener resultados representativos (a diferencia de otros grupos donde la estadística no es tomada en cuenta (Gillingham 2004; Kang 2003).

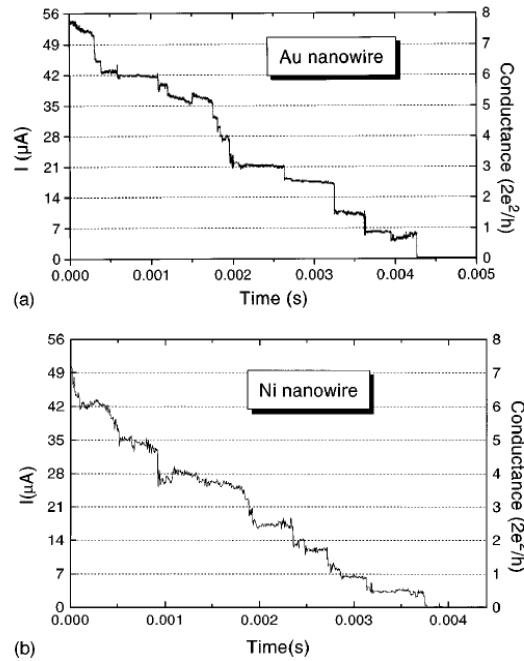


Figura 1. Curvas típicas de conductancia obtenidas durante la ruptura de nanocontactos de (a) oro y (b) níquel a temperatura ambiente (300 K). El potencial aplicado es de 90.4 mV, y los electrodos son separados a una velocidad relativa de 89000 Å/s (Costa-Krämer 1997).

Para controlar la ruptura se utilizan actuadores piezoeléctricos, capaces de producir desplazamientos de unos cuantos Angstrom cuando se aplican voltajes del orden de unos pocos voltios, entre los extremos de los electrodos o alambres, siendo muy lenta y controlada la velocidad con la que se realiza la ruptura. Se mide la conductancia hasta que se rompe el contacto ( $G=0$ ), como se observa en la gráfica de conductancia *versus* Tiempo (ver la figura 1). Es importante resaltar que con una sola curva de caída de conductancia la información que obtenemos sobre las estructuras formadas en el cuello es mínima y, en todo caso, corresponden a las de ese caso concreto. Si comparamos las diferentes trazas obtenidas en experimentos realizados de forma consecutiva se observan que todas ellas tienen estructuras de escalones, sin embargo estos escalones poseen diferente



longitud y están ubicados en diferentes valores de la conductancia. La falta de reproducibilidad es algo inherente a muchos fenómenos o experimentos que tienen lugar en la nanoescala, debido a que pequeñas fluctuaciones térmicas, por ejemplo, condicionan mucho la evolución de las trayectorias por el espacio de las fases de las nanoestructuras. Si buscamos que es lo que sucede o cuáles son las configuraciones más estables en el nanocuello formado, estamos obligados a realizar varias veces el experimento y analizar los resultados del mismo por medios estadísticos. Es obvio que las conclusiones son más representativas si el número de experiencias es grande, y esta va a ser nuestra propuesta cuando se enfoque el estudio de las rupturas de contactos metálicos desde una perspectiva teórica y computacional.

En la literatura se encuentran principalmente dos formas de realizar el experimento de ruptura de contactos metálicos: una por medio de la ruptura controlada de uniones (MCBJ, siglas en inglés de “*Mechanically Controllable Break Junction*”) (Fig. 3) y otra por medio de microscopio de efecto túnel (STM). El primer método se basa en provocar la ruptura de un alambre que está sujeto a una base la cual se arquea por medio de la presión de un piezoeléctrico en su región central, como se esquematiza en la figura 3. Este método tiene un control muy preciso (subnanométrico) de la distancia de estiramiento del alambre y, por lo tanto, también de la sección de ruptura (que se muestra en el centro de la figura con el nombre de contacto), esta técnica es usada por muchos grupos (Muller 1992) pero es costosa porque implica el uso de técnicas litográficas. La segunda

metodología de ruptura es en la que basamos nuestra simulación y se basa en el uso de la parte mecánica de un microscopio STM que logra acercar y separar una punta a una superficie a velocidades controladas. Con este segundo sistema es difícil tener precisión en el tamaño de la sección, o controlar y detenerse en un determinado valor de conductancia (cuestión que si se puede realizar con MCBJ), pero es muy fácil la realización de miles de experiencias en corto espacio de tiempo.

Las técnicas experimentales con la cuales se obtienen las trazas escalonadas de conductancia y su histograma, son muy variadas, pero todas se centran en el uso de estas dos técnicas MCBJ y STM. El movimiento de acercamiento-separación entre punta y superficie se puede lograr también mediante el uso de altavoces (Gillingham 2003), un interruptor eléctrico (Hansen 1997), o cualquier oscilación mecánica. Una interesante variante (del tipo “*table top*”, sobre la mesa) de este segundo método se basa en inducir una pequeña vibración entre un par de alambres metálicos gruesos (macroscópicos) mediante un golpe en la mesa sobre la que se sitúan, y con la ayuda de un conversor I/V y de un osciloscopio o una tarjeta de adquisición de datos se pueden construir histogramas de conductancia (Costa-Krämer 1995).

Cada material y, en nuestro caso, cada elemento químico presenta un histograma característico, que varía en el número de picos observados con nitidez, su posición y forma. En la figura 2 se muestran algunos de los histogramas obtenidos para tres metales distintos (Costa-Krämer 1997). El oro presenta una

secuencia  $G_0 \sim 1, 2, 3, 4, \dots$ , mientras que el níquel y el platino, no producen una estructura de picos definida.

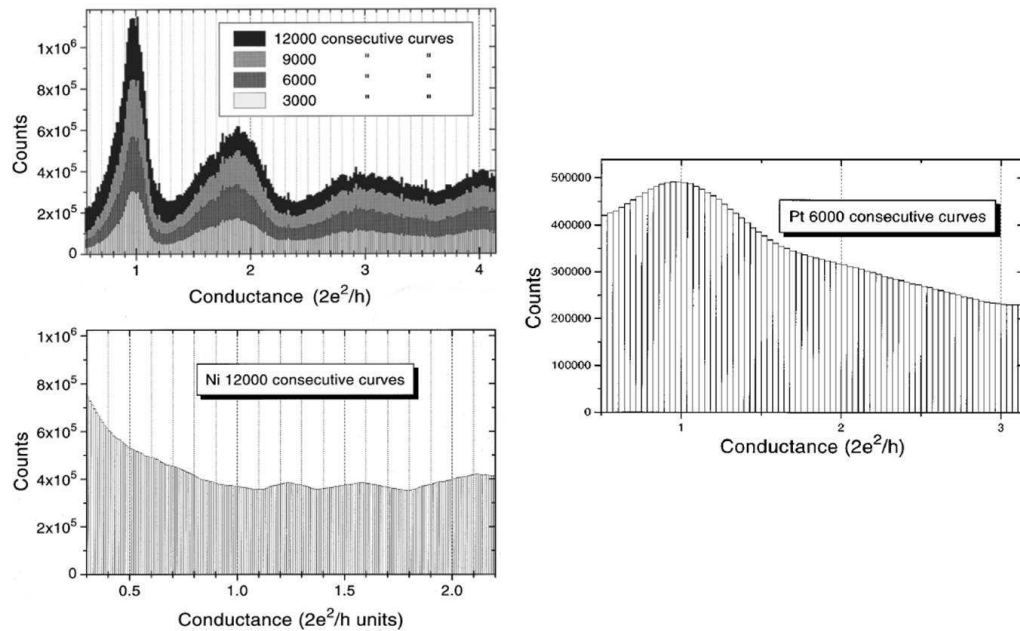


Figura 2. Histogramas de conductancia para nanocontactos de (a) oro, (b) níquel y (c) platino, a temperatura ambiente (300 K), con un potencial aplicado de 90.4 mV, y los electrodos separados a una velocidad de 89000 Å/s (Costa-Krämer 1997).

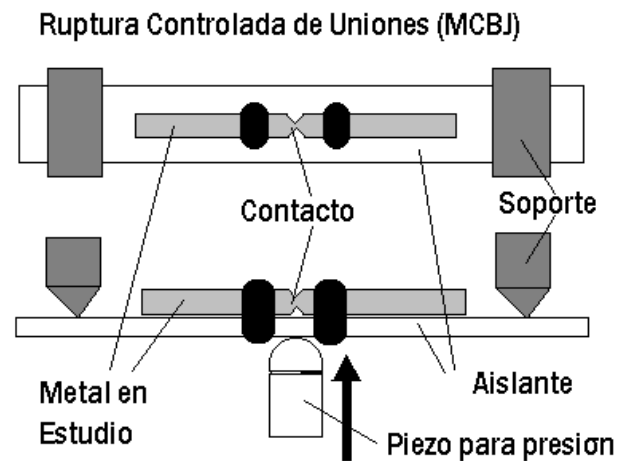


Figura 3. Esquema del sistema empleado para la Ruptura Mecánica Controlada de Uniones (MCBJ): el piezoeléctrico cambia su longitud suministrando un voltaje dado, así la longitud del arco donde está la muestra cambia y comienza a romperse.

Finalmente el análisis de estos histogramas nos proporciona información de la conducción en los materiales, y las diferentes estructuras que se pueden formar en las diversas ruptura, de tal forma que se puede plantear la hipótesis de que a través de estos estudios de conductancia se estén determinando las propiedades de un número reducido de átomos, y por ende pueden ser una forma de crecer de manera controlada nanoestructuras. Sin embargo, la relación experimental entre la corriente (o voltaje) medido y las estructuras formadas en el cuello no es directa. Existen alternativas para lograr identificar las estructuras formadas y determinar su conductancia (Kondo 2000), pero requieren montajes mucho más sofisticados, mediante el uso de microscopios electrónicos de transmisión de alta resolución (HRTEM, de las siglas en inglés de “*High Resolution Transmission Electron Microscopy*”), de elevados costes que limitan las posibilidades de estudio de dichos fenómenos.

Sin duda alguna, una alternativa realista para obtener información estructural, es la simulación computacional. Muchos trabajos han sido publicados sobre simulación de ruptura de cuellos utilizando diversos métodos (Landman 1990, Medina 2003, Guerrero 2004, García-Mochales 2005, Peng 2009, Yang 2009), pero sin duda alguna el más usado es la dinámica molecular, de la cual nosotros nos valdremos en este trabajo para obtener primero el histograma de sección, y luego determinar las estructuras que se forman durante la ruptura.

Nuestro proyecto también surge del interés por generar nanoestructuras estables, que sirvan de elementos constructivos básicos para la fabricación de

sistemas nanométricos, que puedan ser usados en aplicaciones tecnológicas. Aunque existen muchos trabajos donde se estudia la aparición de cadenas monoatómicas y su estabilidad (Smit 2001; Yanson 1998; Untiedt 2004), pocos dan respuesta a la estabilidad a temperatura ambiente, mucho más cercana a la que los dispositivos nanoelectrónicos tendrán en condiciones reales. Nosotros pretendemos simular las condiciones para crear cadenas largas y robustas, y hacer un estudio de la estabilidad de estos nanoalambres con la temperatura, y el cambio de las condiciones iniciales, obteniendo los histogramas de sección mínima, que hipotéticamente están relacionados con los histogramas experimentales de conductancia (fáciles de obtener con el método del STM, por ejemplo), para ello tenemos que saber qué relación existe entre el histograma de sección arrojado por nuestra simulación, y el histograma de conductancia del experimento. Precisamente a la descripción de esta relación vamos a dedicar las siguientes secciones de este capítulo, donde esbozaremos los modelos de conducción electrónica en sistemas de baja dimensionalidad.

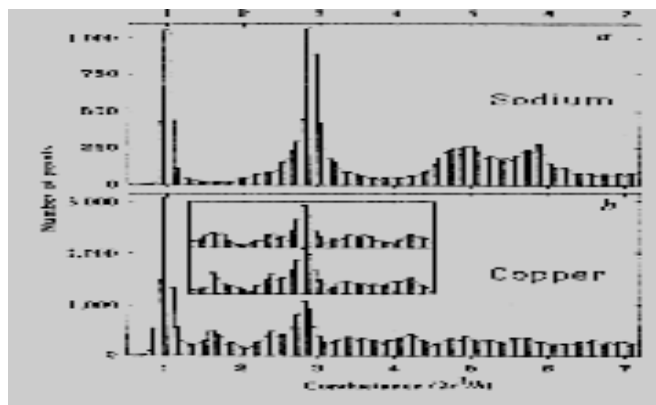


Figura 4. Histograma de Cobre y Sodio, donde se observan estructuras de picos distintas a las de Oro o Aluminio, tomadas a 4 K (Krans 1995a).

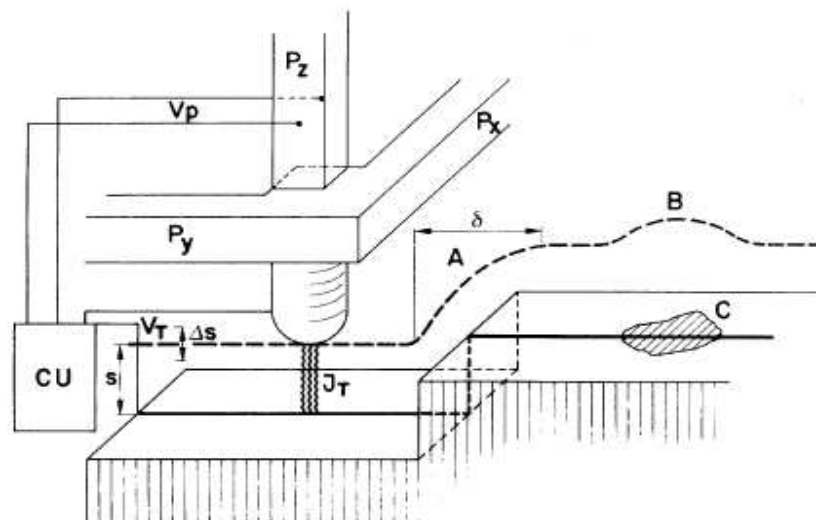


Figura 5. Esquema básico del funcionamiento mecánico y electrónico de un STM, primer diagrama presentado por sus creadores (Binnig 1982).

## 2.1.2. OTROS MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOHILOS

Además de los métodos basados en el uso de STM y MCBJ, existen otras maneras de obtención de nanohilos conductores que podrían ser usados en futuros dispositivos electrónicos o sistemas sensores. Podemos mencionar la fabricación de nanotubos de carbono (con su funcionalización), que sin embargo son costosos por los sistemas necesarios en su producción, purificación, y manipulación (Saito 1998). Otro método de fabricación es mediante procesos litográficos, con los cuales hasta la fecha se han podido realizar patrones de unos cuantos átomos (Eigler 1990), pero el coste de los sistemas para el estudio de los mismos aumenta a medida que se requieran nanohilos más y más pequeños. Por último existen trabajos sobre la obtención de nanocontactos e histogramas de conductancia por medio de sistemas electroquímicos, donde el cuello se produce rompiendo la

unión metálica con un agente químico o creciendo el nanocuello a partir de sales del material en estudio, para esto es necesario un poderoso sistema de control de voltaje entre cátodo y ánodo (Li 2000). Con el surgimiento de microscopios HRTEM, se han podido observar estructuras atómicas de tipo nanoalambre en contactos formados *in situ* con el propio haz de electrones del microscopio (Onishi 1998; González 2004; Kondo 2000).

## **2.2.-CONDUCTANCIA DE CONTACTOS METÁLICOS**

Un problema que surge al simular computacionalmente la evolución de la ruptura de nanocuellos metálicos, es la obtención simultánea de la estructura atómica y la resistencia eléctrica (o de la conductancia). Sin embargo, dependiendo del elemento metálico en estudio, se pueden hacer diferentes aproximaciones que sirven de conexión entre el tamaño y la forma de la sección transversal del cuello (parámetros que nos arroja la simulación). Aproximando a partir de la sección, la conducción en el cuello. Una forma de realizar esta conexión es mediante el modelo de Sharvin, que relaciona el área de la sección transversal del cuello con la conductancia del mismo. Un modelo más avanzado es el propuesto por Landauer, donde cada átomo proporciona una serie de canales de transmisión cuyo número depende del número de valencia que corresponda al elemento químico del que está formado el contacto.

En las siguientes secciones tratamos estos dos modelos, e incluimos de modo introductorio una interpretación clásica de la conducción en sistemas pequeños. En nuestro estudio hemos abordado tres elementos: cobre, níquel y aluminio. En el caso del cobre cada átomo en principio contribuye con un canal de conducción, al ser monovalente, por lo que es fácil utilizar tanto la aproximación de Sharvin como la de Landauer para este elemento. Para el caso del níquel hemos realizado el histograma de sección mínima asumiendo que éste no representa directamente el histograma experimental, pero que nos puede dar información sobre las estructuras que se forman en el cuello. En principio este problema nos hizo analizar la estadística de monómeros y dímeros (García-Mochales 2008b), presentada en el capítulo 5, ya que estas estructuras son las que se encuentra con más abundancia en el primer pico del histograma de sección, aunque proporcionan diferentes picos en el histograma de conductancia. El aluminio tiene un histograma que se puede aproximar al de conductancia por medio de la relación lineal que establecieron Hasmy y col. (Hasmy 2005), aunque se puede presentar problemas de interpretación en el pico más bajo del histograma experimental de conductancia.

En el mundo macroscópico, la resistencia de un alambre metálico es descrita por la ley de Ohm, pero en el mundo microscópico, modelos clásicos como éste no dan una respuesta satisfactoria. En efecto, esta ley deja de ser válida cuando las dimensiones del cable son inferiores al recorrido libre medio entre colisiones inelásticas. Se suelen distinguir varios regímenes de conducción



dependiendo de las distintas longitudes características del sistema como: el tamaño (la longitud  $L$  o el radio  $R$ ) del contacto metálico, la longitud de onda de los electrones que atraviesan el contacto (o  $\lambda_F$ , la longitud de onda de Fermi en metales) y el recorrido libre (elástico o inelástico) medio de los electrones ( $l_{e,i}$ ). En el caso en el que  $L$  y  $R > l_i$  nos encontramos ante la conducción difusiva, típicamente óhmica. En el caso  $l_i \gg l_e \gg L, R > \lambda_F$  (esto es, que el recorrido libre medio es mucho mayor que el tamaño del contacto), se está en un régimen de conducción balística. En este caso los electrones atraviesan el contacto sin sufrir colisiones inelásticas a menos que sean de tipo elástico con las paredes del cuello o en la región del reservorio. De esta manera la resistencia del contacto está determinada prácticamente por el área transversal de éste, y el material está caracterizado por la longitud de onda de los electrones incidentes,  $\lambda_F$ , y no de su recorrido libre medio  $l_e$  (Irmy 1997). A este comportamiento se le conoce como conducción balística. Un sistema que responda a estas características, en principio, es denominado sistema mesoscópico.

Para sistemas mesoscópicos como lo son los nanocontactos metálicos, el comportamiento eléctrico está regido por sus propiedades cuánticas y su conexión con el entorno. La conducción eléctrica a través de los mismos se puede intentar explicar a través de distintos modelos: En el caso clásico, la conducción de Maxwell que describe el comportamiento eléctrico de una pequeña constricción; en el caso semiclásico, la aproximación se realiza mediante el modelo de Sharvin, y finalmente para una interpretación mecano-cuántica se utiliza el modelo de

conducción de Landauer. En las siguientes secciones revisamos cada una de estas aproximaciones que serán utilizadas en menor o mayor medida a lo largo de esta tesis.

### **2.2.1.-MODELO DE MAXWELL PARA LA CONDUCTANCIA DE UNA CONSTRICCIÓN ÓHMICA**

En el caso clásico, el transporte a través de pequeños contactos metálicos fue estudiado por James Clerk Maxwell (Maxwell 1904), quien calculó la resistencia  $R_m$  asociada a un pequeño agujero o constricción de diámetro  $D$ , conectado a dos electrodos entre los que se aplica una diferencia de potencial. Para ello, se resuelve la ecuación de Poisson para la distribución de potencial a lo largo de la constricción y usando la ley de Ohm para determinar la relación entre el campo electrostático en la región de la constricción y la densidad de corriente. La resistencia en esta aproximación vendrá dada por:

$$R_M = \frac{\rho}{2R} \cot \frac{\nu_0}{2} \quad (2.1)$$

siendo  $\rho$  la resistividad del material,  $R$  el radio de la abertura y  $\nu_0$  es el ángulo con el cual cierra la superficie metálica en el agujero, si  $\nu_0=0$  es un cilindro,  $\nu_0=\pi$  se obtiene un agujero circular. Así, para el caso límite de un agujero circular que separa los dos electrodos, se obtiene la siguiente expresión para la conductancia:

$$G_M = \frac{1}{R_M} = \sigma D \quad (2.2)$$

En este modelo, el recorrido libre medio de los electrones,  $l_e$ , entra a través de la conductividad ( $\sigma=1/\rho$ ) y el uso de la relación de Drude  $\sigma=ne^2l_e/mv_F$  (donde  $m$  es la masa del electrón,  $v_F$  es la velocidad de Fermi,  $n$  la densidad electrónica, y  $e$  la carga del electrón) (Ertz 2000). Por lo tanto, la conductancia en el límite clásico es proporcional al diámetro del contacto y al recorrido libre medio. No obstante, el cálculo de Maxwell deja de ser válido en el límite en que el recorrido libre medio de los electrones, es mayor que el tamaño del agujero. En ese límite se pueden aplicar tratamientos semiclásicos como el propuesto por Sharvin, o puramente cuánticos, como el de Landauer, que se detallan en las secciones siguientes.

### **2.2.2.- MODELO DE SHARVIN PARA LA CONDUCTANCIA**

Cuando se satisface la relación  $l_e \gg R$ , es decir, cuando el tamaño del contacto se hace menor que el recorrido libre medio, los electrones atraviesan el contacto de forma balística, sin colisiones, por lo que la conducción pasa a un régimen balístico. Esto es lo que se conoce como el límite de Knudsen para el fenómeno de efusión de un gas confinado en una cavidad en presencia de un agujero practicado en la superficie de la misma, donde se supone que el diámetro del agujero practicado es mucho menor que  $l_e$ . Este límite fue discutido por

Sharvin en el contexto de la metodología para determinar la superficie de Fermi de un material (Sharvin 1965). En este régimen de conducción, la resistencia del contacto entre dos piezas metálicas puede entenderse por medio de un sencillo modelo que se describe a continuación. Se considera el contacto como una pequeña sección de diámetro  $D$  (figura 6), mediante la cual están conectadas dos regiones semi-infinitas del espacio (que actúan como reservorios de electrones), ocupadas por el metal en estudio. Ambas mitades están separadas por una fina capa de aislante que tiene un agujero justo en el hilo conector. Así el problema se asemeja al paso de un gas diluido por un agujero. Si la diferencia de potencial aplicada entre los dos reservorios es  $V$ , los electrones que van hacia el contacto en cualquier dirección, cambian su velocidad en una cantidad igual a  $\pm eV/p_F$  (donde  $p_F=mv_F$  es el momento de Fermi). De este incremento de velocidad surge una corriente  $\sim (e^2V/p_F)D^2n$  (siendo  $n$  la densidad electrónica). Por tanto, la resistencia del contacto es:

$$R_s = \frac{p_F}{e^2 A n} \quad (2.3)$$

donde  $A=\pi D^2/4$  es el área del contacto. Esta es la expresión a la que llega Sharvin en la referencia (Sharvin 1965). Podemos expresar esta resistencia (o su inverso, la conductancia) en términos de otros parámetros. Conocemos la que la densidad electrónica puede escribirse como

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.4)$$

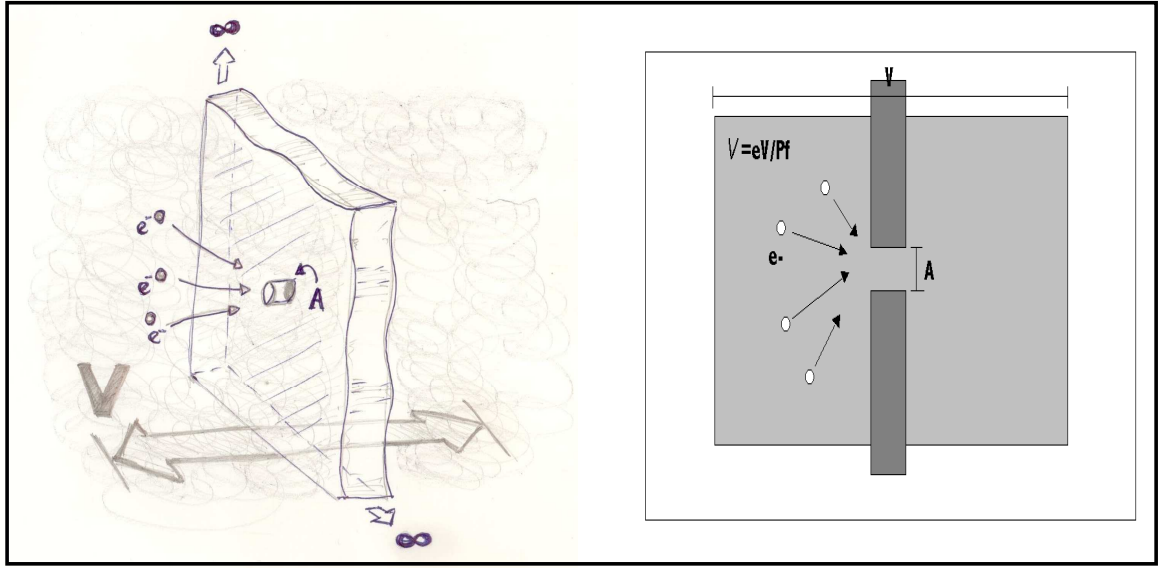


Figura 6. Esquema del límite de Knudsen de conducción balística, aplicado por Sharvin a un contacto de radio menor al recorrido libre medio de los electrones dentro del material. El área en gris claro representa el conductor, el área oscura el aislante con un orificio pequeño en su centro.  $A$  es el área del contacto,  $P_F$  es el momento de los electrones y  $V$  es el potencial aplicado entre las dos regiones semi-infinitas de conducción.

donde  $k_F = mv_F/\hbar$  es el vector de onda Fermi del metal. Si incluimos un factor  $4/3$  en la ecuación (2.3), que da cuenta de la integración sobre todos los ángulos de incidencia, y sustituimos en ella el valor de  $n$  que se da en la ecuación (2.4), se llega a la expresión:

$$G_s = \frac{2e^2}{h} \pi \frac{A}{\lambda_F^2} \quad (2.5)$$

En contraste con el caso óhmico, la conductancia balística es proporcional a la sección y ya no depende del recorrido libre medio. Es importante señalar que la anterior expresión presenta la conductancia como producto de dos cantidades diferentes. Por un lado existe un factor  $\pi A/\lambda_F^2$  dado por la geometría del contacto

y el tipo de material, y por otro hay un término  $2e^2/h$  que sólo depende de constantes físicas universales y que juega un papel fundamental en todas las teorías de transporte electrónico que tienen en cuenta las propiedades cuánticas de la materia, como veremos en la siguiente sección.

### **2.2.3.- MODELO DE LANDAUER PARA LA CONDUCTANCIA**

En 1957, y luego en 1970, aparecen dos artículos (Landauer 1957) realizados por Rolf Landauer. En ambos trabajos el autor presentaba un nuevo punto de vista sobre la resistencia eléctrica. En la aproximación de Landauer para el problema de transporte se utilizan conceptos provenientes de los típicos problemas de dispersión. Los electrones incidentes sobre el material, ven una serie de obstáculos que pueden ser representados por barreras cuánticas que poseen una cierta probabilidad de reflexión y/o transmisión de los electrones incidentes. En este modelo se asume que las colisiones inelásticas no existen y que todo el recorrido de los electrones por el interior del metal está obstaculizado por defectos con los que los electrones interactúan elásticamente. La resistencia del material es producto de las reflexiones de naturaleza cuántica. La conductancia de un sistema unidimensional situado entre dos reservorios se expresa en el modelo de Landauer mediante la ecuación

$$G_L = \frac{e^2}{h} \cdot \frac{T}{R} \quad (2.6)$$

donde  $T$  y  $R$  son las probabilidades de transmisión y reflexión, respectivamente, asociadas al conjunto de barreras que describen la acción de los defectos y obstáculos sobre el flujo de electrones.

Para deducir la anterior expresión, se puede considerar un conductor unidimensional (ver figura 7), modelado como una serie de barreras susceptibles de ser atravesadas por un flujo de electrones, que incide en él, de izquierda a derecha. Este conductor unidimensional aparece conectado adiabáticamente a un par de reservorios (entendidos como fuentes de partículas). Entre los dos reservorios se aplica una diferencia de potencial  $V$ , por lo que aparece una pequeña diferencia de potencial químico  $\mu=eV$  entre los reservorios, lo cual produce el flujo neto de carga que nos ocupa. En la región izquierda del sistema unidimensional la densidad relativa de partículas es  $I+R$ , donde  $I$  representa el flujo total incidente y  $R$  la parte debida a los electrones reflejados. A la derecha, la densidad relativa es  $I-R=T$ , causada por las partículas que logran transmitirse.

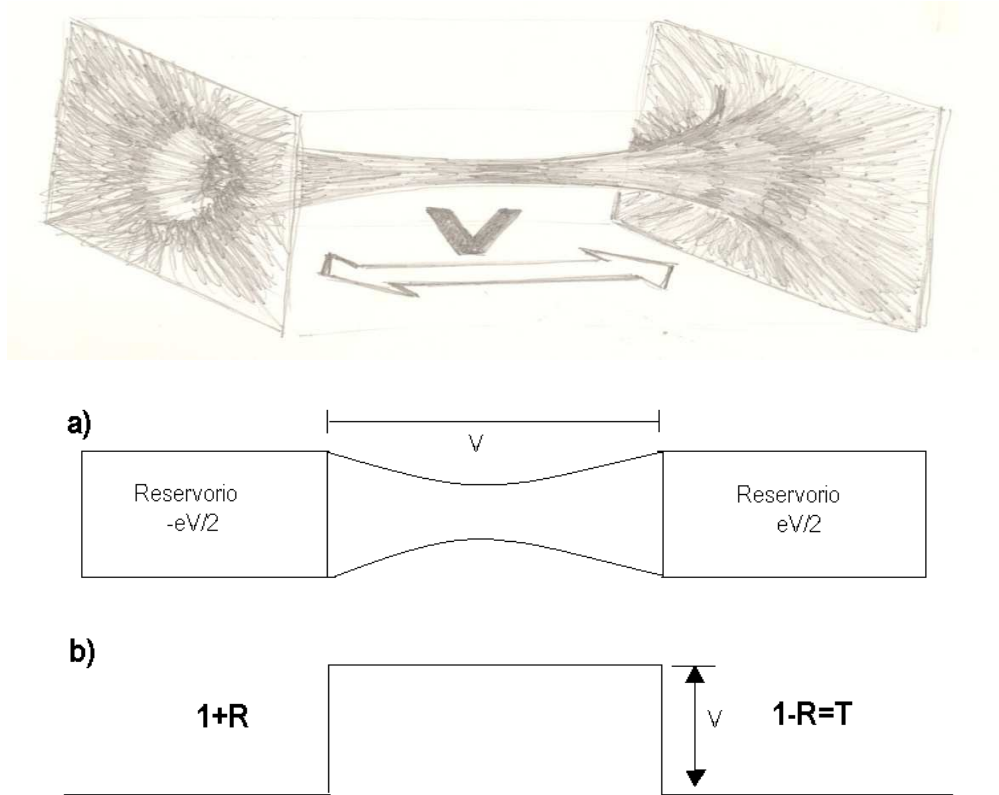


Figura 7.

Esquema de barreras que propone Landauer para representar el efecto de un obstáculo sobre la conducción de un sistema unidimensional conectado a dos reservorios metálicos.  $V$  es la diferencia de potencial químico entre los reservorios,  $R$  es el número de partículas reflejadas y  $T$  es el número de partículas transmitidas, normalizadas por el número total de partículas. a) dos reservorios conectados adiabáticamente, b) barrera de potencial entre los reservorios.

Suponiendo que la densidad sea uniforme a lo largo de la red de obstáculos (esto es cierto sólo en promedio, si se tiene en cuenta que por cada obstáculo la densidad cambia bruscamente), de longitud  $L$ , el gradiente de densidad será:

$$\nabla_T = \frac{(1-R) - (1+R)}{L} = -\frac{2R}{L} \quad (2.7)$$

La densidad de corriente se puede estimar de dos formas:

a) Primero, usando  $j = T\vartheta$ , donde  $\vartheta$  es la velocidad y  $T$  es la densidad de partículas transmitidas.



b) Segundo, se puede usar la ecuación de difusión:

$$j = -D \nabla_T \quad (2.8)$$

Sustituyendo la ecuación (2.7) en la (2.8) e igualando a  $\vartheta(I-R)$ , se puede obtener el valor del coeficiente de difusión:

$$D = \frac{\vartheta L}{2} \cdot \frac{T}{R} \quad (2.9)$$

Utilizando la relación de Einstein que conecta la conductividad  $\sigma$  con la constante de difusión,

$$\sigma = \frac{e^2 D}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T} \quad (2.10)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico y  $n$  la densidad de partículas. Y colocando el valor de  $D$  en la ecuación (2.9), se obtiene que la conductividad por unidad de longitud es  $G_I \equiv \sigma/L$ , particularizada a temperatura cero es la fórmula de Landauer (2.6). Esta proposición no fue aceptada en ese momento, sino hasta que aparecen entre 1985 y 1988, los trabajos de Buttiker (Buttiker 1985; Buttiker 1986; Buttiker 1988), donde se termina la polémica y se logra obtener una extensión unificada de la fórmula de Landauer (denominada desde entonces de Landauer-Buttiker), para el caso de varios canales.

La fórmula de Landauer-Buttiker, para un esquema de dos conexiones, establece que la conductancia por un canal, es:

$$G = \frac{e^2}{h} T \quad (2.11)$$

donde  $T$  es la probabilidad de transmisión de ese canal. En esta fórmula se asume que no hay interacción electrón - electrón, que el paso de los electrones a través del sistema es elástico, y los procesos inelásticos quedan relegados, por tanto, al interior de los reservorios.

La extensión de la anterior expresión a un sistema con varios canales cuánticos de conducción, e incluyendo un factor dos para tener la degeneración asociada al espín, queda:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^{N_c} T_i \quad (2.12)$$

donde la suma se hace sobre todos los  $N_c$  canales propagantes, cuya energía umbral está por debajo de la energía total de los electrones incidentes (que coincide con la energía de Fermi de los reservorios).

Con ayuda del modelo de Landauer se toma la conductancia para un solo canal, igual a  $G_0 = 2 e^2/h$ , de esta forma toda conductancia medida es un múltiplo de  $G_0$ . En lo siguiente la conductancia está dada por un múltiplo de  $G_0$ , de manera que cualquier medida será dada como  $G = N_C G_0$ .  $N_C$  representa el número de canales en la constricción, y está relacionado con el coeficiente de Transmisión  $T$ , propuesto por Landauer-Buttiker en la ecuación 2.12

## Capítulo 3

### 3.- TÉCNICAS DE SIMULACIÓN

Después de haber analizado los modelos que aproximan el valor de la conductancia de un metal cuyas dimensiones típicas tienen tamaño nanométrico, es fácil ver que a través de un análisis geométrico y estructural del cuello, se tiene una visión general de las propiedades del transporte eléctrico de un nanoalambre. Para entender cómo se produce la evolución temporal de la conductancia durante el proceso de ruptura de un nanoalambre metálico, debemos trabajar con un método de simulación que nos pueda arrojar la información estructural del nanocontacto de manera secuencial, esto es, que nos permita determinar la dinámica de los átomos que componen el cuello. A partir de dichas configuraciones y con la ayuda de los modelos antes expuestos podemos relacionar las propiedades geométricas del nanocable, como radio o sección transversal con la conductancia de dicha nanoestructura. Sólo queda describir la técnica que usaremos para establecer la dinámica de la nanoestructura, y que nos permitirá conocer las configuraciones atómicas de mayor estabilidad que se suceden al realizar la ruptura. En esencia nos interesa reproducir el experimento de ruptura de uniones metálicas inspiradas en las experiencias con STM.

Existen muchos métodos por medio de los cuales se puede lograr realizar la simulación de un sistema molecular, entre estos tenemos, dinámica general de

Lagevin, dinámica Browniana, método de Monte Carlo y Dinámica Molecular basada en potenciales semiclásicos (Haile 1997). También se podrían emplear métodos de dinámica molecular basada en el uso de métodos “ab initio” (Car 1985), pero el tiempo empleado para obtener resultados haría el trabajo muy costoso y difícil, además el número de átomos componentes del cuello debería reducirse a unas decenas para realizar este tipo de estudios (Palotás 2004; Cheng 2009), esto nos imposibilitaría para observar ciertos fenómenos a una sección alta. Las metodologías de simulación más conocidas por ser las dos caras de la moneda, son el Método de Monte Carlo (MMC) y la Dinámica Molecular (DM), la primera se basa en principios estocásticos para hacer evolucionar el sistema, pasando de una configuración potencial a otra aleatoriamente, con probabilidades dadas por las energías de las configuraciones que se van visitando y temperatura, mientras el segundo usa condiciones iniciales del sistema en equilibrio para luego realizar la evolución del mismo siguiendo la dinámica de las partículas, haciendo que el sistema pase por distintos mínimos locales de la energía potencial al evolucionar. Actualmente se han desarrollado nuevos métodos por medio de los cuales aumentar la eficiencia de la simulación sin perder información cuántica del sistema (Ho 2008, Hung 2009)

En cierta forma con ambos métodos se obtienen los mismos resultados en cuanto a las configuraciones que son exploradas, sin embargo, la diferencia estriba en que el método Monte Carlo no requiere la definición de un tiempo de evolución y los pasos de simulación no pueden convertirse en tiempo de manera sencilla

(Bitar 1995). En el proceso de evolución se exploran los mínimos de potencial o pozos, donde el sistema debe estar en equilibrio, y así este pasa de un estado de equilibrio a otro. En nuestra simulación necesitamos conocer qué sucede a cada momento, es decir, al realizar la ruptura se deben monitorear las configuraciones, viendo completamente la evolución del sistema en un tiempo real, consistente con el método experimental, hasta realizarse la ruptura. Ya que la DM permite asignar un tiempo a cada configuración durante la evolución del sistema en estudio, se eligió como método para la simulación.

En el presente capítulo se esbozan los principios de la dinámica molecular y los distintos procedimientos que se han desarrollado e implementado en los distintos códigos de computación. Estos códigos incluyen, entre otras, rutinas para determinar la evolución de la geometría del nanocontacto durante su estiramiento hasta ruptura, la acumulación de resultados correspondientes a multitud de eventos independientes, el uso de diversas estrategias para identificar configuraciones, y los métodos de análisis estadístico de los resultados obtenidos. También se describen los potenciales que se han usado en los tres distintitos metales bajo estudio níquel, cobre y aluminio.

### **3.1.- DINÁMICA MOLECULAR**

Para la simulación de la ruptura de nanocontactos, se escogió un método de cálculo computacional conocido como Dinámica Molecular en un conjunto

microcanónico (Heermann 1990; Rapaport 1995; Pang 1997; Frenkel 2002).

Primero se considera un Hamiltoniano que describa la interacción de N partículas, en el que éstas interaccionan a través de potenciales de pares de partículas. En el caso de un potencial de dos cuerpos se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.1)$$

donde  $r_{ij}$ , es la distancia entre las partículas i y j, y  $p_i$  el momento de la partícula etiquetada como i. El primer término corresponde a la energía cinética total y el segundo a la energía potencial total.

Sabiendo que la magnitud de la fuerza viene dada por:

$$F = - \frac{\partial U_i}{\partial r_i} \quad (3.2)$$

con:

$$U_i = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.3)$$

se puede determinar la aceleración de cada partícula, que viene dada por:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_{i < j} F_i(r_{ij}) \quad (3.4)$$

donde  $r_i$  es la posición de la partícula i, y  $F_i$  la fuerza que experimenta ésta, por su

entorno. Para obtener la evolución del sistema, son necesarias las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas. Con estas condiciones iniciales se puede hacer que el sistema se mueva por una superficie de energía constante en el espacio de fases.

Al ser conocidas (bien analíticamente o bien numéricamente) todas las fuerzas entre las partículas, podemos integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. Para ello, conocidas la posición  $r(t)$  y velocidad  $v(t)$  de una partícula en un instante  $t$ , obtendremos la posición de la misma en el instante  $t+\Delta t$  mediante una expansión en series de Taylor de la coordenada de una partícula alrededor de un tiempo  $t$  (Frenkel 2002):

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + \gamma(\Delta t^4) \quad (3.5)$$

de forma análoga se puede obtener la posición en un instante anterior  $t-\Delta t$ :

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + \gamma(\Delta t^4) \quad (3.6)$$

donde  $f(t)$  es la fuerza en el tiempo  $t$ . Sumando estas dos ecuaciones obtenemos:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \gamma(\Delta t^4) \quad (3.7)$$

o

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad (3.8)$$

El valor estimado de la nueva posición contiene un error de orden  $O(\Delta t^4)$ , donde  $\Delta t$  es el paso de tiempo utilizado en nuestra simulación de dinámica molecular. Esta forma de determinar las posiciones de la partícula se conoce como el algoritmo de Verlet (Verlet 1967). Nótese que en tal esquema no hace falta conocer las velocidades para obtener las nuevas posiciones; basta con conocer las posiciones iniciales, es decir, aquellas al tiempo  $t$  y  $t-\Delta t$ . No obstante, las velocidades pueden ser halladas a partir de las trayectorias usando (Frenkel 2002):

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + \gamma(\Delta t^3) \quad (3.9)$$

de donde se llega a

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \gamma(\Delta t^2) \quad (3.10)$$

Consideremos brevemente una alternativa al algoritmo clásico de Verlet, conocido como el algoritmo de Verlet en su forma de velocidad. Nuevamente partimos de la expansión en series de Taylor de las coordenadas del sistema (Frenkel 2002):

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (3.11)$$

No obstante, las velocidades son actualizadas de forma distinta al esquema anterior:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t \quad (3.12)$$



Nótese que en este algoritmo podemos calcular las nuevas velocidades únicamente después de que hayamos computado las nuevas posiciones, y a partir de ellas, las nuevas fuerzas. Así, es necesario conocer además de las posiciones iniciales, las velocidades iniciales del sistema. Este algoritmo es superior al anterior en dos aspectos: se logran obtener posiciones y velocidades al mismo tiempo de paso, y la estabilidad numérica es mayor, siendo mucho más efectivo y preciso para cálculos con muchas iteraciones (Frenkel 2002).

En general no se conocen las condiciones iniciales (posiciones y velocidades de las partículas) para una energía dada. Por lo general se eligen como condiciones iniciales aquellas que sean razonablemente consistentes con el valor de la energía que desea mantener constante. Como posiciones de partida se suelen elegir aquellas que son consistentes con las que tiene el sistema en equilibrio a  $T=0K$  (que pueden determinarse mediante con distintos métodos de optimización). En cuanto a las velocidades asignadas inicialmente, éstas son determinadas a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann para una temperatura de referencia  $T_{ref}$ . Con este procedimiento se asignan aleatoriamente velocidades a las partículas hasta que el sistema alcance el estado deseado de equilibrio térmico, asegurándose que la energía cinética del sistema es consistente con la temperatura de referencia establecida. Si el valor de la energía total que se calcula con las condiciones iniciales dadas difiere del deseado se extrae o suministra energía al sistema hasta alcanzar el valor deseado.

Para el algoritmo de Verlet, o la variante forma de velocidad, un método para controlar la temperatura del sistema, es ejecutando un escalamiento *ad hoc* de las velocidades. Este ajuste de las velocidades se lleva a cabo gracias al uso del teorema de equipartición que establece (Heermann 1990; Rapaport 1995; Pang 1997):

$$\frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T_{ref} \quad (3.13)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T_{ref}$  es la temperatura de referencia. A partir de la expresión anterior, se puede definir un factor  $\beta$  que permite reescalar las velocidades con el fin de garantizar que el sistema esté a una temperatura dada de referencia:

$$\beta = \left[ 3 N k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

El objetivo de este reescalado es lograr que  $\beta=1$  al final de cada paso de integración de las ecuaciones de movimiento. Para que este escalamiento no produzca cambios bruscos en las velocidades, se deja al sistema evolucionar hasta llegar al equilibrio. Para conseguir esto se tiene:

1. Con la integración de las ecuaciones de movimiento para cada tiempo dado  $t$ , se calcula la energía cinética y potencial.
2. Si la energía cinética no es igual a la designada (con un margen de tolerancia), se escalan las velocidades.

3. Este proceso se repite todo el tiempo hasta que el sistema alcance el equilibrio. El criterio más riguroso para saber que el sistema ha alcanzado el equilibrio, es que las velocidades estén caracterizadas por una distribución de Maxwell-Boltzmann.

$$P(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon / k_B T}}{k_B T} \quad (3.15)$$

donde  $P(e)de$  es la probabilidad de encontrar un valor de energía cinética en el sistema en el intervalo entre  $e$  y  $e + de$ .

En resumen, es necesario tener en cuenta algunas consideraciones como, por ejemplo, la obtención de una distribución inicial de posiciones y velocidades de las partículas que representen un estado de equilibrio para el sistema y que sea consistente con el problema de estudio. En el presente caso, para ahorrar tiempo de cálculo, lo que se hace es colocar las posiciones de las partículas sobre una estructura de red cristalina, según sea el caso de la estructura cristalina correspondiente (una estructura cúbica centrada en las caras –FCC– para los tres elementos considerados en esta tesis) con el adecuado parámetro de red del volumen. Las velocidades iniciales, sin embargo, son asignadas obedeciendo una distribución tipo Maxwell-Boltzmann, la cual se puede calcular para una temperatura dada, así se tienen todas las condiciones iniciales para que el sistema evolucione sin tener que pasar mucho tiempo buscando una distribución de velocidades que implique el equilibrio. El esfuerzo del cálculo se realizará esencialmente en conseguir las posiciones de una de las configuraciones de

equilibrio térmico, y esta configuración puede usarse en multitud de simulaciones diferentes con sólo variar la asignación inicial de velocidades (siempre consistentes con la distribución de Maxwell-Boltzmann).

### **3.2.-SIMULACION DE LA RUPTURA DE UN NANOCONTACTO**

En esta sección trataremos de profundizar el sistema que deseamos simular, para ello debe quedar claro que nuestras simulaciones se basan en las ideas subyacentes a la ruptura de nanocontactos mediante la técnica del STM (Binnig 1982). Con esta técnica se realiza una indentación de una punta metálica en una superficie (u otra punta), produciendo un contacto que usualmente llega a tener dimensiones macroscópicas. Posteriormente, con ayuda del sistema de elementos piezoeléctricos, la punta se aleja de la superficie (retracción), y durante dicho proceso el contacto punta-superficie se va deformando, pasando de un contacto macro a uno microscópico, hasta llegar a tener dimensiones de unos pocos átomos de sección. Es en esta región donde se comienzan a observar escalones “equiespaciados” en la curva de caída de corriente (figura 1); estos escalones manifiestan el fenómeno de la cuantización de la conductancia. Las primeras técnicas usadas para medir este efecto, necesitaban de un gas de electrones bidimensional, muy difícil de construir por las escalas del mismo, y de medir por que se requiere de baja temperatura (van Wess 1988). Con posterioridad se llevaron a cabo los experimentos basados en la separación de la punta de un STM

(Gimzewski 1987), donde se usa un piezoelétrico con el cual se logra un control de la velocidad, y la distancia de acercamiento y separación, pudiéndose repetir de forma cíclica el proceso indentación-retracción, para obtener un número elevado de trazas de caída de conductancia (figura 8). Aunque cada experimento de ruptura es independiente, se toma en cuenta el histograma de conductancia donde queda representado el valor de conductancia que es más frecuente, por lo tanto más favorable y de menor energía, esto se ve en nuestro experimento computacional como la configuración de átomos más estables.

Por motivos de simplicidad nuestra simulación estudia la ruptura de un nanoalambre metálico cuya forma es la de un paralelepípedo (es decir un nanoalambre de sección inicial rectangular) con la estructura cristalina del metal a estudiar (FCC en el caso de Ni, Al y Cu). Otros parámetros como la constante de red, la orientación del lado mayor del paralelepípedo (que coincidirá con la dirección de ruptura del nanoalambre), o el tamaño se pueden modificar. Lo primero que hacemos es proponer el tamaño (número total de átomos, número de átomos en la sección transversal inicial, número de capas que forman el nanoalambre en la dirección longitudinal del mismo), la orientación y la temperatura de trabajo. Posteriormente se estabilizará la estructura un tiempo (sin ejercer sobre ella ninguna tensión que estire el nanohilo). Dicha fase de estabilización se realiza utilizando condiciones de borde periódicas de contorno. Posteriormente se aplican condiciones de contorno a un cierto número de átomos, y el paralelepípedo se estira hasta que se produce su fractura. Durante el

estiramiento se puede realizar el seguimiento de la evolución del nanocontacto midiendo la sección transversal mínima en el cuello. Cuando dicha sección se hace cero esto significa que el contacto se ha roto, el sistema queda dividido en dos partes, y por lo tanto termina el experimento numérico. Es obvio que la sección mínima se observa y almacena durante toda la simulación resultando una curva (traza) de sección mínima *versus* tiempo, de la cual se puede obtener el histograma individual de sección mínima. La acumulación de muchos histogramas individuales de sección mínima nos permitirá obtener histogramas conjuntos de sección mínima que pueden ser comparados con los histogramas de conductancia obtenidos experimentalmente. Muchas partes de este método se discutirán en las siguientes secciones del presente capítulo.

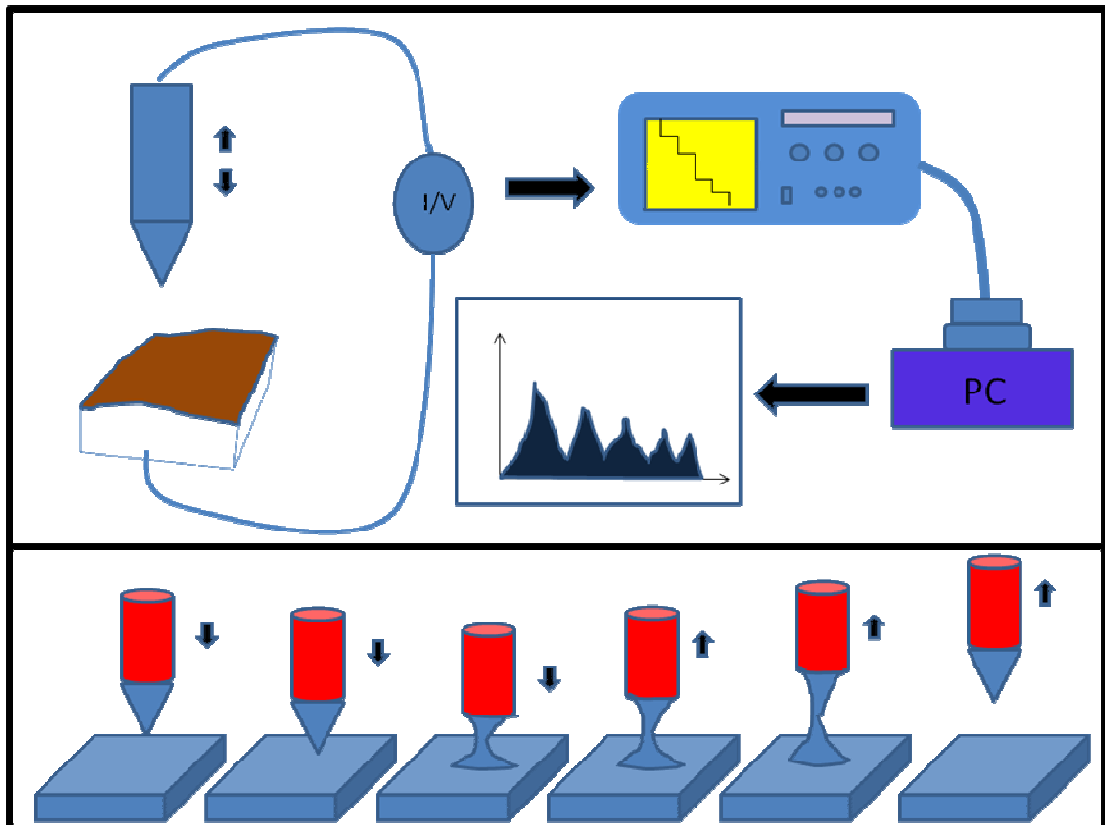


Figura 8. En la parte superior se muestra un esquema representativo de la técnica de ruptura de nanocontactos por STM. Entre una punta metálica y una superficie metálica inicialmente separadas se aplica un voltaje  $V$ . La punta metálica se incrusta en la superficie (indentación), y luego se retira (retracción), midiéndose la corriente durante todo el proceso, hasta que se produce el cortocircuito (ruptura). En la parte inferior se representa una secuencia en el tiempo de un ciclo de indentación-retracción. La repetición de este ciclo permite realizar un análisis estadístico de las distintas rupturas.

### 3.2.1.-CONDICIONES INICIALES.

Cada material en estudio se ordena en cierta estructura cristalina. En el caso del cobre, níquel y aluminio, nos encontramos ante la misma estructura: FCC. Para simular la estructura construimos una matriz de puntos que forman un sistema FCC y que usamos para localizar cada átomo, tomando en cuenta la distancia entre vecinos con respecto a la constante de red de volumen del material.

Se diseña un arreglo en forma de paralelepípedo de átomos en las respectivas estructuras cristalinas, con un número de partículas (o átomos) que varía entre 200 y 1000. En los estudios preliminares realizados se realizaron simulaciones sobre cinco tamaños de paralelepípedos que fueron etiquetados como A, B, C, D, y E. Sin embargo, los estudios de carácter más exhaustivo, que se muestran en esta tesis, se realizaron sobre dos de los paralelepípedos, los denominados A, de mayor tamaño, y los llamados C de menor tamaño. Por esa razón se van a conservar estas nomenclaturas a lo largo de este trabajo.

Para definir las orientaciones del lado mayor del paralelepípedo (que define también la dirección de estiramiento en la que se producirá la ruptura) se pueden escoger muchas orientaciones propias de la red cúbica centrada en las caras (FCC), Sin embargo, para simplificar el número de casos, se han elegido las direcciones  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[1\ 1\ 0]$ , que se muestran en la figura 9.

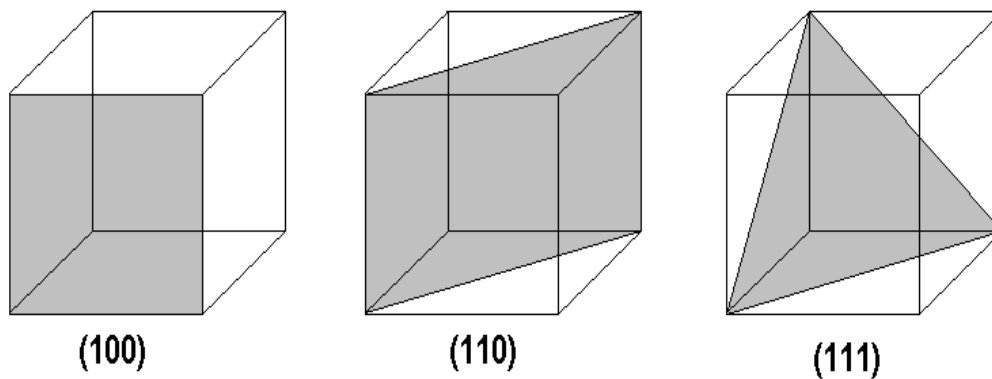


Figura 9. Planos representativos de las orientaciones  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$ , de una red cristalina cúbica.

Otra variable fundamental que puede condicionar la evolución del sistema es la temperatura. En nuestro caso se han elegido nueve temperaturas de trabajo para cada material que varían desde la situación de bajas temperaturas (4K) hasta



una temperatura igual a la mitad de la temperatura de fusión del material cristalino en volumen. Las temperaturas escogidas, en grados Kelvin, para el cobre (cuyo punto de fusión es 1357 K) son 4, 125, 175, 235, 300, 365, 430, 550, y 680; para el níquel (temperatura de fusión igual a 1728 K) las temperaturas elegidas son 4, 160, 225, 300, 375, 465, 550, 690, y 865; y para el aluminio (con punto de fusión a 933 K) se eligieron 4, 87, 120, 160, 200, 250, 300, 375, y 495.

Una vez que se tienen identificadas las posiciones de los átomos, se necesita asignarles unas velocidades iniciales, lo que se logra por medio de la asignación de velocidades en una distribución estadística del tipo Maxwell-Boltzmann (ecuación 3.15) a una temperatura dada.

Para solventar el problema en las fronteras del paralelepípedo formado por las partículas (átomos), se consideran condiciones de borde libres para las caras que definen el exterior del nanohilo, salvo en la caras que son perpendiculares a la dirección de estiramiento del nanoalambre, donde se consideran condiciones periódicas de borde, de forma que las partículas de los extremos del nanoalambre pueden detectar a su alrededor tanto partículas reales del propio nanoalambre como partículas virtuales que interaccionan con ellas, de forma que estas partículas de los extremos se comportan como si estuviesen dentro del paralelepípedo, y no en sus caras (este punto será discutido posteriormente).

Una vez definido el material, el tamaño y orientación del paralelepípedo, la temperatura de trabajo, la distribución de velocidades, y las condiciones de borde, se tienen los elementos básicos para comenzar a realizar experimentos *in silicio*,

basados en el método de la Dinámica Molecular expuesto anteriormente, donde se estudian centenares de rupturas de dichos paralelepípedos (nanoalambres) y que permitirán determinar los patrones de evolución de dichas estructuras en función de los parámetros considerados.

Antes de comenzar a la fase en la que se estira el paralelepípedo, se realiza una fase de equilibrado para asegurarse que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio, en el que no se almacenan ni energía potencial ni cinética de forma anómala, evitando que dicho almacenamiento perturbe la evolución del sistema.

Para llevar a cabo la integración de las ecuaciones del movimiento se define un paso de tiempo entre iteraciones de cálculo, el cual es llamado  $dt$ , al que hemos dado valores típicos en torno a  $10^{-17}$  segundos. Se deja evolucionar al sistema hasta que se logre una energía y temperatura constantes (figura 10). Esto último se logra por medio del método de reescalamiento de velocidades con ayuda del teorema de equipartición (ecuación 3.13), el cual es nuestro termostato de control. Se realizaron algunas pruebas con otros termostatos, en especial con el de Andersen (Andersen 1980), pero no observamos ningún cambio apreciable en los resultados. Por eficiencia en el tiempo de cómputo se eligió el termostato de velocidad.

En la primera fase de la simulación el sistema tiene condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones, ya que en realidad lo que se está simulando es un fragmento de paralelepípedo del volumen del material. Al cabo de  $n_{eq}$  de iteraciones (con  $3000 < n_{eq} < 10000$ , dependiendo del sistema) un número de

capas de los extremos del paralelepípedo (extremos respecto de la dirección de estiramiento) se “congelan”, es decir, se fijan durante el resto de la simulación las coordenadas (x,y) de los átomos ubicados en dichas capas (las coordenadas (x,y) son las correspondientes a los dos ejes perpendiculares a la dirección de estiramiento que denominamos z). En nuestro método congelamos dos capas atómicas en cada extremo del nanoalambre. Por “congelamiento” se quiere decir que estas partículas están sometidas a una temperatura  $T=0$ , lo que hace que no sufran excitaciones térmicas que las hagan mover o vibrar. En nuestras simulaciones estas capas van a inducir el estiramiento del sistema, ya que los átomos que las forman serán forzados para que se muevan a una velocidad constante en la dirección z (cada capa en una dirección opuesta). Estas capas representan las regiones del nanoalambre que están ligadas a los soportes macroscópicos y transmiten las fuerzas desde los mismos al nanoalambre.

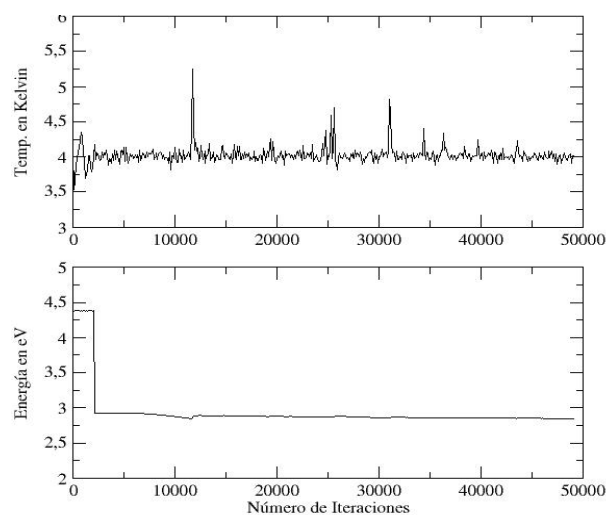


Figura 10. Comportamiento típico de la temperatura (calculada a partir de la energía cinética del sistema) y la energía total, en una ruptura completa. Se observan las oscilaciones sobre un valor constante después de quitar las condiciones de borde a las 5000 iteraciones.

Otra de las acciones que se llevan a cabo tras esta primera fase de equilibrado (es decir transcurridos los primeros  $n_{eq}$  pasos de equilibrado, es eliminar las condiciones de borde periódicas en el plano  $xy$ , restringiendo las mismas sólo a las capas congeladas extremas, dejando libres las capas restantes. Es decir, es en ese momento de la simulación cuando realmente se define un nanoalambre libre con dos soportes fijos en los extremos.

Con estas nuevas condiciones se deja de nuevo evolucionar al sistema por otras  $n'_{eq}$  iteraciones (con  $3000 < n'_{eq} < 10000$ , dependiendo del sistema) , para lograr un nuevo equilibrio térmico ante las nuevas condiciones. Esta segunda fase de equilibrado deja finaliza en el momento en el que se constata que la energía potencial y la sección mínima, que son calculadas en cada iteración, permanecen aproximadamente constantes (salvo fluctuaciones).

Al pasar las  $n_{eq} + n'_{eq}$  iteraciones es cuando comienza la tercera fase del proceso: la elongación del nanoalambre hasta su ruptura. Para ello se procede a desplazar en la dirección  $z$  cada una de las capas congeladas, con una cierta distancia constante por cada unidad de tiempo transcurrido. La velocidad de estiramiento es de 2 m/s, muy por debajo de la velocidad de los fonones en un metal (por ejemplo para el níquel 5630 m/s (Yuan 2006)). En cada extremo se aplica un desplazamiento en direcciones opuestas con la finalidad de provocar la deformación (alargamiento) del nanoalambre (ver la figura 8).

Inmediatamente después de haber comenzado el estiramiento, se van almacenando para cada paso todas las posiciones y velocidades de las partículas,

de manera que es posible determinar diferentes magnitudes derivadas de esta información. En particular se puede determinar la sección transversal del nanoalambre para cualquier posición  $z$  del mismo y determinar la sección cuadrática media (esto se explicará más adelante). De esta forma se obtiene la variación de la sección mínima con respecto al tiempo transcurrido o al desplazamiento de las capas congeladas. Además de esta información en el sistema se monitorean la temperatura (la cual es reescalada a cada iteración), las fuerzas ejercidas sobre las capas extremas, y la energía tanto potencial como cinética.

Este procedimiento se repite un número dado de veces (del orden de unas 300 rupturas por caso estudiado), obteniendo distintos resultados, los cuales se analizan posteriormente por medio de histogramas de frecuencia, como se hace en las rupturas experimentales, representando el número de veces que se repite un valor de la sección mínima. El número de rupturas necesarias para obtener resultados estadísticos que sean repetitivos depende de las condiciones del problema. En nuestro caso hemos determinado que con 300 simulaciones tenemos una reproducibilidad de los histogramas muy buena para todos los casos estudiados. Como hemos visto durante el desarrollo del capítulo anterior, hablar de la sección o del área del cuello nos ayuda a obtener una primera aproximación de las propiedades del transporte electrónico de los nanoalambres bajo estudio, pero también sirve para estudiar el tipo de estructuras en las que se ordenan los átomos en el nanocuello. Esta información estadística es válida para entender las

propiedades eléctricas de los nanocontactos metálicos pues en trabajos anteriores se ha demostrado que en casos como el oro (Guerrero 2004; Medina 2003) en el aluminio (Hasmy 2005) existe una clara relación entre los histogramas de sección mínima (obtenidos a partir de experimentos computacionales) y los histogramas de conductancia obtenidos a partir de experimentos de ruptura de nanocontactos (tanto usando STM como utilizando MCBJ).

### **3.2.2.-CÁLCULO DE LA SECCIÓN MÍNIMA.**

El modelo de Sharvin discutido en el Capítulo II, propone una forma de calcular la resistencia de un contacto de dimensiones muy pequeñas, donde el recorrido libre medio de los electrones que pasan por el contacto, sea menor al radio del mismo,  $l_e \gg R$ . En este caso la resistencia es proporcional a las dimensiones del cable conductor. La importancia del cálculo de la sección mínima está ligada a esta última aseveración, debido a que existe una relación entre el histograma de Sharvin y la evolución de la conductancia en el sistema, es decir, el histograma de conducción (Erts 2000; Hasmy 2001).

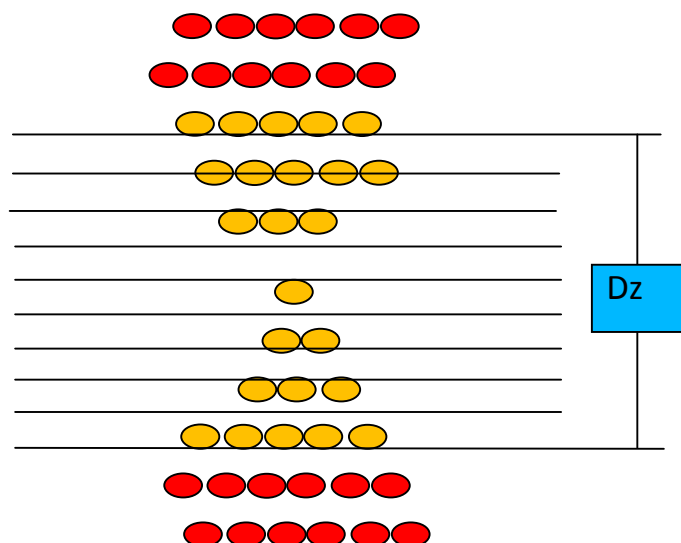


Figura 11. Esquema utilizado para el cálculo de la sección mínima de un nanocontacto, los círculos naranja oscuros representan las capas congeladas, las líneas son las celdas, y el círculo más claro es la parte más estrecha y por ende la sección mínima del contacto.

El cálculo de la sección mínima se basa en el método utilizado por Bratkowsky y col. (Bratkowsky 1995). Para calcular esta sección mínima, no se toman en cuenta los átomos de las capas congeladas (que en todo caso corresponden a regiones con sección transversal máxima). El proceso comienza estableciendo una serie de rodajas. El ancho de las rodajas corresponde al diámetro de los átomos. Por cada una de las rodajas se calcula el volumen total de todos los átomos que son interceptados por los planos que limitan cada rodaja, asumiendo que cada átomo se sustituye por una esfera con un radio igual al radio atómico del material. Por lo tanto el volumen total encerrado en una rodaja se calcula tomando en cuenta el volumen de las esferas que estén totalmente contenidas allí, y de los casquetes de otros átomos, es decir, átomos que se encuentren completamente dentro de la sección en cuestión y los que sólo están

parcialmente en ella. El volumen calculado se divide entre el volumen de una sola esfera, así se realiza una normalización del volumen, y se obtiene el número de átomos (que no tienen por qué ser entero) que están dentro de una rodaja. Esta cantidad se mide para todas las rodajas que puedan definirse entre los extremos congelados, lo que nos permite construir una función  $Sm(z,t)$  que determina para cada instante de tiempo  $t$  la sección transversal del nanoalambre en la posición  $z$ . A un tiempo  $t$ , guardamos el valor más pequeño medido de dicha sección  $Sm(z,t)$ , esto es, la parte más angosta del cuello. Esta cantidad, que varía con el tiempo, es llamada “ $Sm(t)$ ” y se almacena junto con las otras variables que se calculan en cada instante  $t$ . Finalmente se tiene una curva de ruptura  $Sm(t)$ , donde se muestra el área de la sección que cambia frente al tiempo (o desplazamiento). En el caso de los experimentos de STM, lo que se obtienen son las curvas  $G(t)$  de caídas escalonadas de la conductancia *versus* el tiempo (como se mostraba en la figura 1). Al repetir este procedimiento un número definido de veces, se obtiene el mismo número de curvas, con las cuales se construye el histograma de sección mínima, que también puede ser llamado histograma de Sharvin, ya que es posible conectar sección y conductancia fácilmente.

### **3.2.3.-CONDICIONES DE BORDE PERIÓDICAS**

Un sistema físico de interés en simulación puede llegar a contener un número muy elevado de partículas, que hacen que el peso del trabajo de cálculo



también sea muy grande. Si no se toman en cuenta los problemas de frontera en el material o no se desean estudiar fenómenos de superficie, entonces se puede idear una manera de estructurar el mismo, haciendo que no sean necesarias tantas partículas.

Si tenemos un paralelepípedo, con una distribución de partículas dentro del mismo, aquellas que se encuentren en la superficie no tendrán aplicadas sobre ellas las mismas fuerzas que las localizadas en el centro.

Al aplicar las condiciones de borde periódicas en una simulación de  $N$  átomos confinados en un volumen  $V$ , es necesario imaginarse este volumen  $V$  como una parte pequeña de un pedazo del material. A este volumen  $V$  se le conoce como celda primaria; la misma es representativa del volumen macroscópico o “bulk” al ser extendido, y el “bulk” se asume como una composición de celdas primarias, réplicas de la primera. Cuando se trata un cristal el problema del cálculo de la dinámica de todos los átomos, se soluciona dando a un cierto arreglo condiciones de borde periódicas. Esto consiste en colocar restricciones a las posiciones, de tal manera que vean las caras superficiales o fronteras como si se tratase de un espejo, interactuando con una imagen virtual de la partícula que se encuentra en la misma celda, pero del lado contrario. La imagen virtual hace que todas las partículas sientan en promedio el mismo potencial, y por ende la misma fuerza, sin depender de donde se encuentren. Tal estrategia, además, ayuda a la representación exacta de un sólido infinito, en el cual desaparecen los problemas de superficies (Gould 2006).

En una dimensión el problema puede ser visto de la siguiente manera; primero se toma una caja unidimensional con  $N$  partículas, las cuales están obligadas a moverse en una línea de longitud  $L$ . Al final de la línea existe una pared imaginaria detrás de la cual el sistema finito de longitud  $L$  vuelve a repetirse. En este caso, usualmente las condiciones de borde periódicas pueden considerar la línea como un círculo (figura 12). La distancia entre las partículas es medida en el arco, y la separación máxima es  $L/2$ .

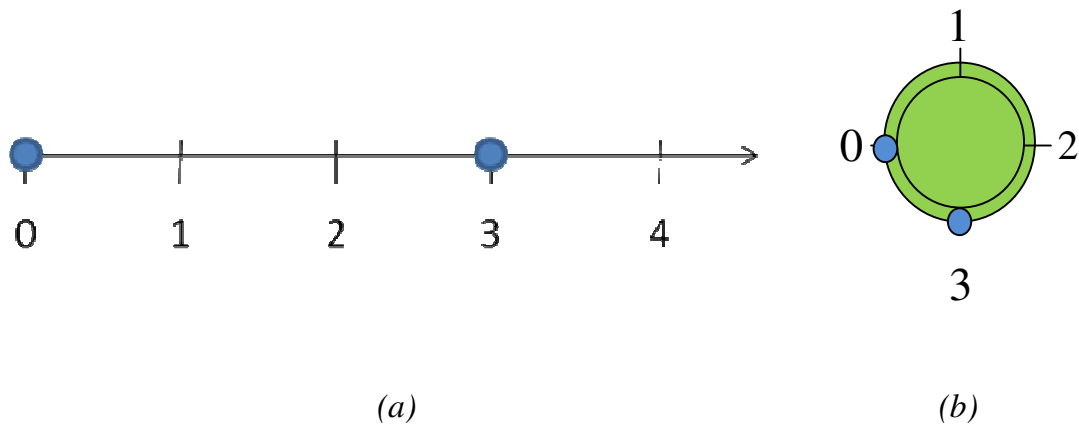


Figura 12. (a) Dos partículas a  $x=0$  y  $x=3$  sobre una celda unidimensional de longitud  $L=4$ , la distancia entre las partículas es 3. (b) Aplicar las condiciones de borde periódicas es equivalente a imaginar la línea en forma de círculo, con una circunferencia igual a  $L$ , de forma que la posición 0 y la 4 son equivalentes. En este caso la distancia mínima entre las partículas es 1.

Si durante la simulación de Dinámica Molecular una partícula atraviesa una de las fronteras de la caja, esto se soluciona restando o sumando  $L$ , a la posición de la partícula, y así la partícula vuelve a estar dentro de la caja. Virtualmente es como si cruzase saliendo una de las fronteras, y entrase por la opuesta. Ahora, si se desea saber cuál es la distancia mínima entre dos partículas que se encuentran en una caja de longitud  $L$ , se busca primero la distancia entre las dos en la caja,

$dx=x_1-x_2$ , luego se compara esta magnitud con la mitad de la longitud de la caja, ya que cada una de las partículas tiene en las cajas replicas vecinas partículas en las mismas posiciones. Entonces se ve cual es la más cercana sumando o restando la longitud de la caja a la distancia  $dx$ . La evaluación de las distancias entre las partículas es primordial para el cálculo de los potenciales y las fuerzas, ya que las partículas de la celda interaccionan tanto con las de las celdas como con las de las celdas réplicas vecinas. En particular se debe ser muy cuidadoso con la evaluación de las posiciones de los primeros y segundos vecinos de cada átomo dado que estos son con los que se produce la mayor interacción.

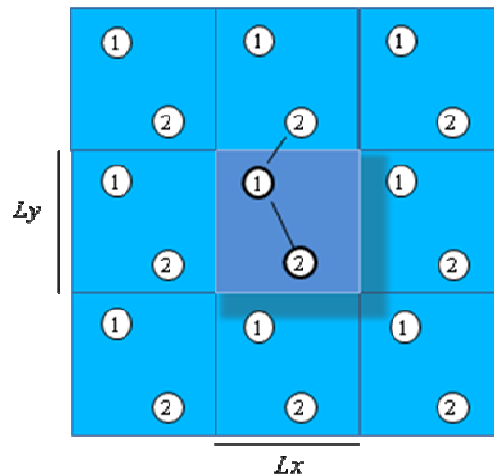


Figura 13. Condiciones de borde periódicas en dos dimensiones. Se observa cómo puede ser representada la distancia más corta entre dos partículas.

La generalización de las condiciones de borde periódicas a dos dimensiones es equivalente a ubicar las partículas sobre la superficie de un toro. Esto se logra uniendo las aristas contrarias de una celda cuadrada. Lo podemos ver mejor de la siguiente forma: tomamos una caja cuadrada de lado  $L$ , en dos dimensiones, con  $N$

partículas; a su alrededor colocamos réplicas de esta caja, duplicándola infinitas veces, y quedando la celda primaria en el centro. Todas las partículas se encuentran en la misma posición relativa que ocupan en la celda central (figura 13). Cualquier movimiento en las celdas virtuales, es igual o se produce en la celda primaria. Estas condiciones de borde además implican que todos los puntos en la celda son equivalentes, y que no existe una superficie. Todo ello hace que determinar la dinámica de las partículas ubicadas en la celda primaria, lleve a conocer el movimiento de las partículas de las demás celdas, y por ende del sistema completo. Estas simplificaciones de un sistema son muy buenas para aminorar el tiempo de cálculo, y se aplican a estructuras periódicas, como es el caso que nos ocupa. Las condiciones de borde se pueden llevar a tres dimensiones, tomando en cuenta sólo una parte del volumen que represente la totalidad del sistema. En nuestra simulación, las condiciones de borde periódica se aplican al inicio de la secuencia a todo el sistema, y al comenzar la ruptura (y durante todo el desarrollo) sólo a las capas que llamamos congeladas (en la figura 11, los átomos naranja oscuros) en las direcciones (x,y).

### **3.3.- METODO DEL ÁTOMO EMBEBIDO**

Observemos la ecuación 3.1. Esta gobierna el movimiento de todas las partículas, y está formada por dos términos, el primero corresponde a la energía cinética y el segundo a la potencial. La energía cinética se calcula directamente a

partir de la velocidad de cada partícula, sin embargo la energía potencial, puede estar regida por diversos parámetros. Conocer cómo es la expresión funcional (analítica o numérica) de esta energía potencial y como cambia con la posición de las partículas ha sido objeto del trabajo de muchos grupos de investigación (Yip 2005; Li 2008). La función potencial puede ser obtenida por diversos métodos, como ya se ha citado los métodos de primeros principios o “*ab initio*” proponen una forma muy elegante pero pesada, computacionalmente, de trabajar a escala atómica, más costosa aun cuando hablamos de sistemas formados por centenares o millares de átomos. Con el fin de disminuir el tiempo de cálculo y obtener resultados coherentes existen técnicas como la Dinámica de Car-Parrinello (Car 1985), donde los métodos *ab initio* se mezclan con la DM. Aunque es un cálculo robusto, aun sigue siendo pesado, cuestión por la cual distintos grupos han avanzado en la construcción de potenciales que arrojen funciones confiables y a su vez ligeras para el cómputo. Entre los distintos potenciales interatómicos podemos citar: el potencial a pares de Lennard–Jones (Lennard-Jones 1924) o Morse (Morse 1929), concebidos para simular gases; potenciales Sutton–Chen (Sutton-Chen 1990); potenciales para elementos específicos como Tersoff para silicio (Tersoff 1988), o Brenner para carbono (Brenner 1990); y el método del átomo “*embedido*” (EAM, de las siglas en ingles de *Embedded Atom Method*), construido para estudiar metales de transición. Algunas pruebas se han realizado sobre la utilidad y formulación de estos potenciales (Peláez 2006). Por los resultados obtenidos en estas pequeñas pruebas y la confiabilidad de nuestro

grupo en el EAM (Hasmy 2005; Hasmy 2001), se ha escogido éste como potencial para simular nuestras rupturas. Esta sección pretende adelantar las nociones básicas para la construcción de cada potencial usado.

### **3.3.1.- PRINCIPIOS DEL MÉTODO**

Al abordar el problema de cómo modelar un sólido (y por ende nanoestructuras), se debe tener en cuenta una descripción de primeros principios, en donde la estructura electrónica detallada de cada átomo sea considerada. Sin embargo, esto hace imposible los cálculos a niveles prácticos, ya que para un número de partículas o moléculas de más del centenar el trabajo de cómputo es muy exigente. Para superar estos obstáculos se idean modelos que contienen la información que describa la física esencial de las interacciones, y que sea simples para poderse implementar en los códigos, y que sean eficientes computacionalmente hablando.

Estos problemas se pueden simplificar, en primera aproximación, considerando un potencial de pares. Pero así se despreciarían los efectos de muchos cuerpos, que no son importantes en gases pero si en metales. En particular, los efectos de muchos cuerpos son de interés en el estudio de metales cuando se quiere estudiar aspectos locales, que contrasten sustancialmente con el caso de un volumen del material, como lo pueden ser problemas de superficie, límites granulares, vacancias y procesos de fractura.

Daw y Baskes (Daw 1983) propusieron una alternativa diferente a lo que es un potencial de pares. Este esquema es denominado método del átomo “embebido” (inmerso o incrustado). Este modelo, que denominaremos EAM, surge de la idea de que la densidad electrónica total en un metal, puede ser aproximada por la superposición lineal de contribuciones provenientes de átomos individuales. En otras palabras, la densidad electrónica que siente cada átomo puede ser expresada como una suma de la densidad de todos los átomos de su entorno (donde los átomos vecinos de primer y segundo orden juegan un papel clave).

Entonces, la energía de “embebimiento” (en realidad debería traducirse incrustamiento o insertamiento) es función de la densidad electrónica, y se define como la energía necesaria para insertar o extraer un átomo del resto de los que componen una estructura dada. Toda la estructura se representa por una sola nube electrónica que interacciona solo con este átomo (siendo este parte de la estructura). Dicha energía de embebimiento se puede escribir de manera analítica como una función compleja que depende de varios parámetros que deberán ser ajustados para cada material. Además de la energía asociada a la interacción de las nubes electrónicas de los átomos con sus entornos también se debe considerar un término de interacción debida a la energía electrostática por efecto del solapamiento. Una forma aproximada de esta energía se escribe de la siguiente manera:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_h, i) + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)} \phi(r_{ij}) \quad (3.16)$$

donde  $\rho_{h,i}$  es la densidad electrónica del átomo  $i$  debido a los demás átomos del sistema,  $F_i(\rho)$  es la energía de “embebimiento” del átomo  $i$  con respecto a la densidad electrónica  $\rho$ , y  $\phi(r_{ij})$ , es la energía de repulsión de pares entre los átomos  $i$  y  $j$ , separados a una distancia  $r_{ij}$ . Es importante recalcar que  $F_i$  en la ecuación anterior sólo depende del átomo  $i$ , mientras  $\phi$  depende de los átomos  $i$  y  $j$ . Sin embargo, la densidad electrónica sí depende de la superposición de la densidad atómica de  $i$  con el resto de los átomos  $j$ , a través de la expresión:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(r_{ij}) \quad (3.17)$$

donde  $\rho_j^\alpha(r_{ij})$  es la contribución en  $i$  de la densidad electrónica del átomo  $j$ . Estas aproximaciones hacen que los cálculos se simplifiquen, quedando un cálculo, desde el punto de vista de tiempo computacional, equivalente al caso de potenciales de pares. En las secciones siguientes se detallan algunas particularidades de los potenciales EAM empleados para describir el cobre, el aluminio y el níquel.

### 3.3.2.- FUNCIONES DE EMBEBIMIENTO PARA EL COBRE

Para poder aproximar los parámetros necesarios de las diferentes funciones que aparecen en el método del átomo embebido, se toman en consideración distintas propiedades del material en estudio. La ecuación (3.16), está dividida en



dos sumandos, los cuales pueden ser parametrizados de la siguiente forma (Mishin 1999; Mishin 2001):

$$V(r) = [E_1 M(r, r_0^1, \alpha_1) + E_2 M(r, r_0^2, \alpha_2) + \delta] \times \Psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) - \sum_{n=1}^3 H(r_s^n - r) S_n (r_s^n - r)^4$$

$$\rho(r) = [a \exp(-\beta_1 (r - r_0^3)^2) + \exp(-\beta_2 (r - r_0^4))] \times \Psi\left(\frac{r - r_c}{h}\right) \quad (3.18)$$

Donde  $M(x, y, z)$  es una función tipo Morse, y  $H(x)$  es una función de paso unitaria:

$$M(r, r_0, \alpha) = \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (3.19)$$

$\Psi(x)$  es una función de corte que garantiza que la primera y segunda derivada de  $V(r_{ij})$  y  $\rho(r_{ij})$  tiendan a cero cuando  $r \rightarrow r_c$ , donde  $r_c$  es un radio de corte que determina la máxima distancia a la que los átomos pueden interaccionar. Para  $r > r_c$  se dice que dos átomos “dejan de sentirse”. Con distintas aproximaciones sobre las funciones  $V$  y  $\rho$ , se definen todos los parámetros que caracterizarán esta aproximación EAM.

Igualmente es necesario una aproximación para tener la forma de la función  $F(\rho)$ , es decir, para obtener los valores de todos los parámetros que definen dicha función. Los parámetros necesarios para estas aproximaciones son tomados de ajustar diversos valores experimentales y cálculos ab-initio como el parámetro de red en equilibrio, la energía cohesiva, energía de superficie, las constantes de elasticidad y la energía para formación de vacancias. Esta parametrización para

metales del EAM ha sido usada por distintos grupos en un diversidad de aplicaciones (Yip 2005)

### 3.3.3.- FUNCIONES DE EMBEBIMIENTO PARA EL NÍQUEL Y EL ALUMINIO.

En el caso del aluminio y el níquel las funciones cambian, aunque en principio debemos buscar los dos miembros de la ecuación 3.16 (Mishin 1999), de la misma forma que en el cobre, pero con las siguientes expresiones parametrizadas:

$$\phi(r_{ij}) = \phi_s(r_{ij}) - \phi'_s(r_c) \psi(r - r_c) \quad (3.21)$$

$$\rho(r_{ij}) = \rho_s(r_{ij}) - \rho'_s(r_c) \psi(r - r_c)$$

Donde  $r_c$  es un radio de corte común de la función de enlace, y

$$\psi(x) = \frac{x}{(1 + \beta^n x^n)} \quad (3.22)$$

es la función de corte. Al igual que en el caso del cobre, esta función de corte garantiza que la primera y segunda derivada de  $\phi(r_{ij})$  y  $\rho(r_{ij})$  tiendan a cero cuando  $r \rightarrow r_c$ . El valor de  $\beta$  se toma igual a  $2 \text{ \AA}^{-1}$  con  $n=4$  (Mishin 1999). Con una aproximación cúbica de  $r_i$  con respecto de  $\rho_i$ , y  $r_i$  con  $\phi_i$ , se puede encontrar la forma de las curvas para las funciones ( $\phi$  y  $\rho$ ), tomando en cuenta las condiciones de fronteras necesarias.

### **3.4.- VISUALIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, PROGRAMA ATOMEYE**

La visualización de los resultados de una simulación atómica juega el mismo papel que el microscopio de resolución atómica en los experimentos con nanoestructuras. En base a ella, se puede extraer información significativa sobre la estructura y la mecánica del sistema para decidir qué hacer luego, es decir, realizar un nuevo experimento o seguir calculando para acentuar cierto rasgo de la teoría, a partir de la imagen obtenida del fenómenos estudiados (Li 2003). Sin embargo la visualización de objetos formados por miles de átomos y que cambian de estructura con el tiempo es un problema no muy fácil de resolver. El gran número de átomos hace que las imágenes simuladas del nanocontacto no sean fáciles de generar y de estudiar. Por ejemplo, en nuestro caso trabajamos con ficheros de salida que almacenan centenares de pasos de simulación, siendo necesario para cada paso guardar las coordenadas de más de 200 átomos en el nanoalambre de tipo C, y de más de 1000 en el de tipo A. La gestión de datos se hace más compleja cuando se deben tener en cuenta 300 eventos de ruptura individuales por cada elemento, temperatura y orientación.

Para poder controlar un número tan elevado de archivos y representarlos se necesita de un programa que pueda manejar estas limitaciones. Hoy en día, existen paquetes computacionales capaces de realizar esta tarea pero cuyo costo de adquisición es demasiado elevado. Por otro lado, los paquetes abiertos conocidos

están destinados a simulaciones de pocas partículas y no dan soporte para cierto tipo de datos de entrada. Basado en estas razones, J. Li introduce en 2003 un nuevo paquete de visualización de configuraciones atómicas llamado AtomEye, el cual fue mejorado posteriormente en 2006 (Shimizu 2007). Desde el punto de vista computacional, AtomEye no es más que un software de visualización para plataformas UNIX, basado en nuevas librerías gráficas que dan mejor rendimiento que el sistema clásico de ventanas X. Así, este software puede manejar más de un millón de átomos en un computador de escritorio regular, proveyendo de esta manera una herramienta robusta y de bajo costo para examinar nanoestructuras y seguir su evolución (Shimizu 2007).

No obstante, no todo el provecho de este software es desde el punto de vista computacional. AtomEye provee una gran cantidad de funciones intrínsecas ajustables capaces de identificar y acentuar características estructurales de una configuración atómica. Primero, los números de coordinación de los átomos se calculan automáticamente y se les asigna un color dependiendo del valor obtenido de manera que se pueden ocultar ciertos átomos con un número de coordinación atómica definido, y así ver únicamente los defectos atómicos. Segundo, el software es capaz de calcular la deformación atómica local y darle colores a los átomos afectados para poder visualizar los campos elásticos de largo alcance o las interacciones elásticas entre defectos. Tercero, es capaz de colorear algunos átomos de la configuración inicial para luego seguirles la pista en configuraciones subsecuentes. Esto es útil para visualizar difusión y/o desplazamientos atómicos

inducidos por la deformación. Por último, se puede trasladar arbitrariamente la configuración atómica bajo configuraciones de borde periódicas y especificar hasta 16 planos de corte, así como también es posible conocer propiedades mecánicas para el análisis de estructuras como el tensor de deformación y el parámetro de Von Mises, con el cual se puede definir la plasticidad o elasticidad de una estructura (Li 2003).

Por todo lo dicho anteriormente se ha elegido el código AtomEye para visualizar todos los datos obtenidos por nuestros códigos de Dinámica Molecular, siendo de gran utilidad para realizar simultáneamente el análisis de algunas propiedades mecánicas de los sistemas nanoestructurados bajo estudio. Para poder usarlo se diseñó un código que traduce el conjunto de datos de salida de nuestro código al de AtomEye, ya que el archivo de entrada de este programa tiene formato especial, y nuestros ficheros de salida de datos guardan coordenadas rectangulares.

## Capítulo 4

### 4.- PRESENTACION DE RESULTADOS: HISTOGRAMAS DE CONDUCTANCIA

Las simulaciones realizadas para analizar la ruptura de uniones metálicas están inspiradas en el procedimiento experimental que describimos anteriormente y que consiste en la indentación de la punta metálica de un STM sobre un metal y su posterior separación del mismo. Al retirar la punta se forma un cuello o nanohilo que disminuye progresivamente su grosor. Este adelgazamiento del nanohilo experimentalmente se pone de manifiesto como una disminución en la corriente que pasa por ese nanocuello, pudiéndose, a partir de la relación de Sharvin (ecuación 2.5), relacionar el radio de la sección transversal del nanocuello con la conducción medida. Los sucesivos ciclos de indentación-retracción de la punta permite acumular trazas de la conductancia de forma masiva y con ellas construir diversos histogramas, siendo el más importante el de conductancias. El hecho de realizar miles de ciclos indentación-retracción de una manera tan rápida hace que el dispositivo experimental tenga cierta similitud con la manera en que una máquina de coser funciona. Nuestro método de simulación se parece a esta “máquina de coser” ya que permite calcular de forma numérica el grosor de dicha sección para muchos nanohilos diferentes, produciendo curvas de caída de la sección mínima *versus* el tiempo. A partir de la sección mínima se

puede determinar el número de átomos que hay en cada instante en la parte más estrecha del cuello al realizarse la ruptura. Una de las curvas obtenidas numéricamente se muestra en la figura 14.

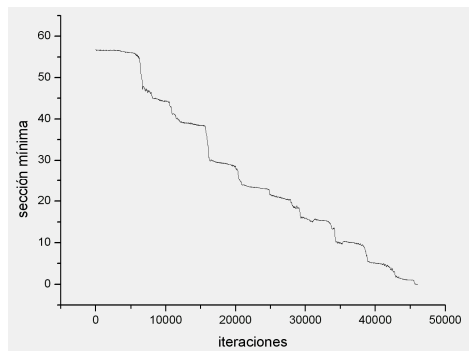


Figura 14. Curva de sección mínima vs tiempo (medido en pasos de la simulación), en la misma se puede observar los escalones que son equivalentes a los observados en la conductancia (fig. 1). Esta curva describe una ruptura de cobre en la orientación [111] con 4 K, y una sección inicial de unos 56 átomos para Cobre.

La curva mostrada en la figura representa la caída de sección durante la fase de retracción en un solo experimento computacional. Los escalones mostrados se interpretan como aquellos valores de la sección del nanohilo que son estables durante su ruptura. Cada experiencia “es un mundo”, y aunque se puede usar la información de un único experimento, las propiedades del material no pueden ser estudiadas por medio de una sola curva o una decena de ellas. Es en este momento donde aparece la estadística y así, al tener más de una decena de experiencias, debemos buscar la información que represente de manera colectiva las propiedades del material. Con este fin se ideó en 1995, no sin algún tipo de controversia (Krans 1995b; Olesen 1994; Olesen 1995), la representación de los histogramas de conductancia. El equivalente en nuestro método de simulación es el histograma de sección mínima, que se construye a partir de las curvas sección

mínima versus tiempo  $S_m(t)$  generadas a partir de cada experimento computacional individual. La acumulación de los valores asociados a decenas o centenares de rupturas permite calcular un histograma de la frecuencia de dichos valores en los que las frecuencias más altas representan las secciones más estables por las cuales pasa el nanocuello al realizar la ruptura. Una imagen esquematizada se expone en figura 15. En el primer recuadro, (A), se muestra un corte axial de la evolución del cuello metálico durante un único proceso de ruptura; en el segundo recuadro, (B) se muestra una representación esquemática de las curvas de caída de sección para diferentes eventos de ruptura; y en el tercer recuadro, (C) se muestra el histograma obtenido a partir de muchas curvas ideales como la mostradas en el recuadro anterior. Todas las curvas pasan por sección 1 ( $S_{m1}$ ), esto es el primer escalón, dos por sección 2 ( $S_{m2}$ ), dos por sección 3 ( $S_{m3}$ ), dos por sección 4 ( $S_{m4}$ ) y todas por sección 5 ( $S_{m5}$ ), el histograma mostraría estas secciones como picos, donde la altura representa el conteo o frecuencia de curvas que pasan y se mantienen estables en esa sección. En realidad ninguna curva es idéntica, y no se estudian individualmente.



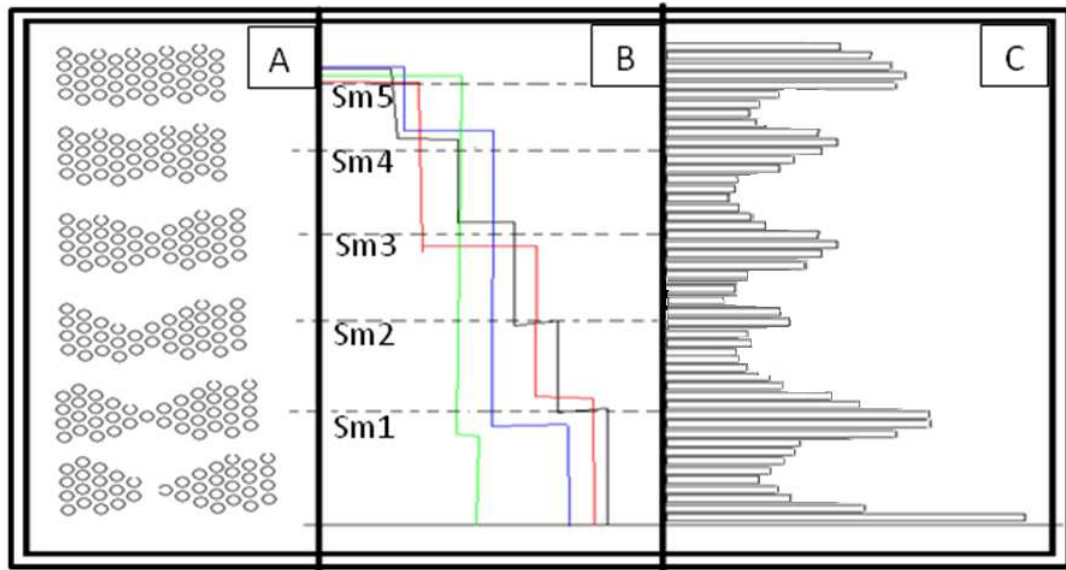


Figura 15. Esquema idealizado de la construcción de los histogramas de sección mínima. (A) Corte Axial del cuello durante su evolución. (B) Cuatro curvas de sección mínima versus tiempo obtenidas de cuatro procesos de ruptura. (C) Histograma de sección mínima.

En este capítulo nos vamos a centrar en mostrar los diferentes histogramas que hemos obtenido con nuestras simulaciones de DM. Dichos resultados se obtuvieron usando el siguiente método general. Se construye un paralelepípedo con estructura cristalina FCC y se toman distintos grosores y longitudes para el mismo. Los tamaños que hemos considerado para el nanohilo inicial han denominado *A* (aproximadamente 1000 átomos), *B* (unos 500 aprox. ), *C* ( aprox. 200 átomos), *D* ( aprox. 100), y *E* (menos de 70). Las caras del paralelepípedo a las que se aplican fuerzas de estiramiento pueden corresponder a una de las tres direcciones cristalográficas [100], [110], y [111] (ver tabla 1). Para realizar el estudio de dependencia con la temperatura se tomaron nueve valores de la misma para cada material. Para disminuir el número de datos que analizaremos en este trabajo se ha decidido restringir los análisis de datos a las simulaciones realizadas para los

tamaños *A* y *C*. Estas dos situaciones son análogas a los estudios experimentales correspondientes a histogramas a bajo y alto cuanto inicial. En el primer caso se realizan indentaciones poco profundas y en el segundo indentaciones más profundas (mayores secciones iniciales). Todas las temperaturas se pueden indicar con sus valores absolutos  $T$  o haciendo referencia a la temperatura de fusión de volumen del material  $T_m$  (ver tabla 2), es decir, indicando el cociente  $T/T_m$ . En nuestros estudios hemos abordado situaciones en las que  $T/T_m < 0,5$  y se ha procurado utilizar valores de este cociente que sean similares para los tres materiales (ver tabla 3).

[111]					[110]					[100]				
A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
56x18	30x13	16x10	9x10	6x10	49x21	25x15	16x12	9x10	6x10	35x29	20x21	12x17	9x14	6x14
1008	390	160	90	60	1029	375	192	90	60	1015	420	204	126	84

Tabla 1. Notación usada para identificar los diversos paralelepípedos FCC usados como nanohilo de partida en las simulaciones. Para cada orientación mostrada en la primera fila existen cinco tamaños de paralelepípedo denotados como A, B, C, D, y E, (segunda fila), que poseen los tamaños indicados en la tercera fila (en el formato número de átomos por plano  $\times$  número de planos) o en la cuarta fila (medidos en número total de átomos del paralelepípedo).

Elemento	Temperatura de fusión (K)	Temperatura de ebullición (K)	Estructura cristalográfica	Parámetro de red
Aluminio	<b>933</b>	<b>2792</b>	FCC	4.05 Å
Níquel	<b>1730</b>	<b>3186</b>	FCC	3.53 Å
Cobre	<b>1358</b>	<b>2835</b>	FCC	3.61 Å

Tabla 2. Temperatura de fusión y de ebullición, estructura cristalográfica y parámetro de red de los elementos estudiados en esta tesis.

	Níquel		Aluminio		Cobre	
Etiqueta	T (K)	T/T <sub>m</sub>	T (K)	T/T <sub>m</sub>	T (K)	T/T <sub>m</sub>
1T	4	0,0023	4	0,0043	4	0,0029
2T	160	0,0925	87	0,0932	125	0,0920
3T	225	0,1301	120	0,1286	175	0,1289
4T	300	0,1734	160	0,1715	235	0,1730
5T	375	0,2168	200	0,2144	300	0,2209
6T	465	0,2688	250	0,2680	365	0,2688
7T	550	0,3179	300	0,3215	430	0,3166
8T	690	0,3988	375	0,4019	550	0,4050
9T	865	0,5000	465	0,4984	680	0,5007

Tabla 3. Temperaturas en las cuales se realizan las simulaciones de dinámica molecular. Para cada elemento se muestra la serie de temperaturas absolutas y relativas al punto de fusión del material.

#### 4.1.- LOS HISTOGRAMAS DE SECCIÓN MÍNIMA

Uno de los problemas más importantes en los análisis estadísticos está relacionado con la confianza estadística de los mismos, requiriéndose un número mínimo de muestras que nos permitan realizar análisis fidedignos. En el caso de los histogramas experimentales se suelen utilizar decena de miles de trazas de conductancia  $G(t)$ . La obtención de un histograma reproducible y que ya no dependa del número de muestras empleada es un proceso que puede durar típicamente unas pocas horas. Sin embargo, las simulaciones de dinámica molecular requieren mucho más tiempo por lo que se requiere un compromiso entre la confianza estadística del análisis y el tiempo de cálculo. Los histogramas aquí mostrados se construyen a partir de la estadística de 300 curvas individuales, ya que hemos demostrado que este número de curvas es suficiente para tener un histograma invariable (en cuanto a la forma general) si se siguen añadiendo curvas al histograma.

Para simplificar el estudio hemos construido y analizado únicamente los histogramas correspondientes a dos tamaños iniciales del paralelepípedo por cada elemento: los de sección inicial gruesa, tamaño *A* (alto sección inicial) y los de sección inicial fina, tamaño *C* (baja sección inicial). Todos los histogramas de sección mínima que se han calculado y se muestran en la presente tesis se han agrupado en las figuras 16-21. En la siguiente sección se lleva a cabo una profunda discusión de los resultados que aparecen en dichas figuras.

El estudio completo de estos dos tamaños, los tres metales considerados, las tres direcciones cristalográficas de estiramiento, y las nueve temperaturas estudiadas requiere  $3 \times 3 \times 2 \times 9 \times 300 = 48600$  curvas de ruptura independientes. Este elevado número de cálculos de simulación no tiene en cuenta todas las fases de prueba de los códigos ni el tiempo requerido para realizar análisis posteriores tras la obtención de los histogramas. El tiempo de computación requerido ha sido de ¡más de ocho años! de CPU usando como referencia la capacidad de cálculo de un procesador Intel Xeon Dual Core. En realidad este tiempo total de cálculo se ha reducido un orden de magnitud al poder utilizar los sistemas de clusters ubicados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España). Llegados a este punto es importante mencionar que los métodos de dinámica molecular basados en cálculos *ab-initio* requerirían tiempos de cálculo superiores en dos o tres órdenes de magnitud. Esto implicaría que, con los recursos de cómputo a los que ahora se tiene acceso, se necesitarían entre 100 y 1000 años para realizar el estudio aquí mostrado desde

una perspectiva *ab-initio*. Es en este momento cuando se puede entender la importancia de la metodología que se ha empleado: no hay otra manera en la actualidad de abordar el problema. Es factible, quizás, que dentro de dos décadas se pueda abordar todo el estudio que aquí se va a mostrar desde una perspectiva *ab-initio*.

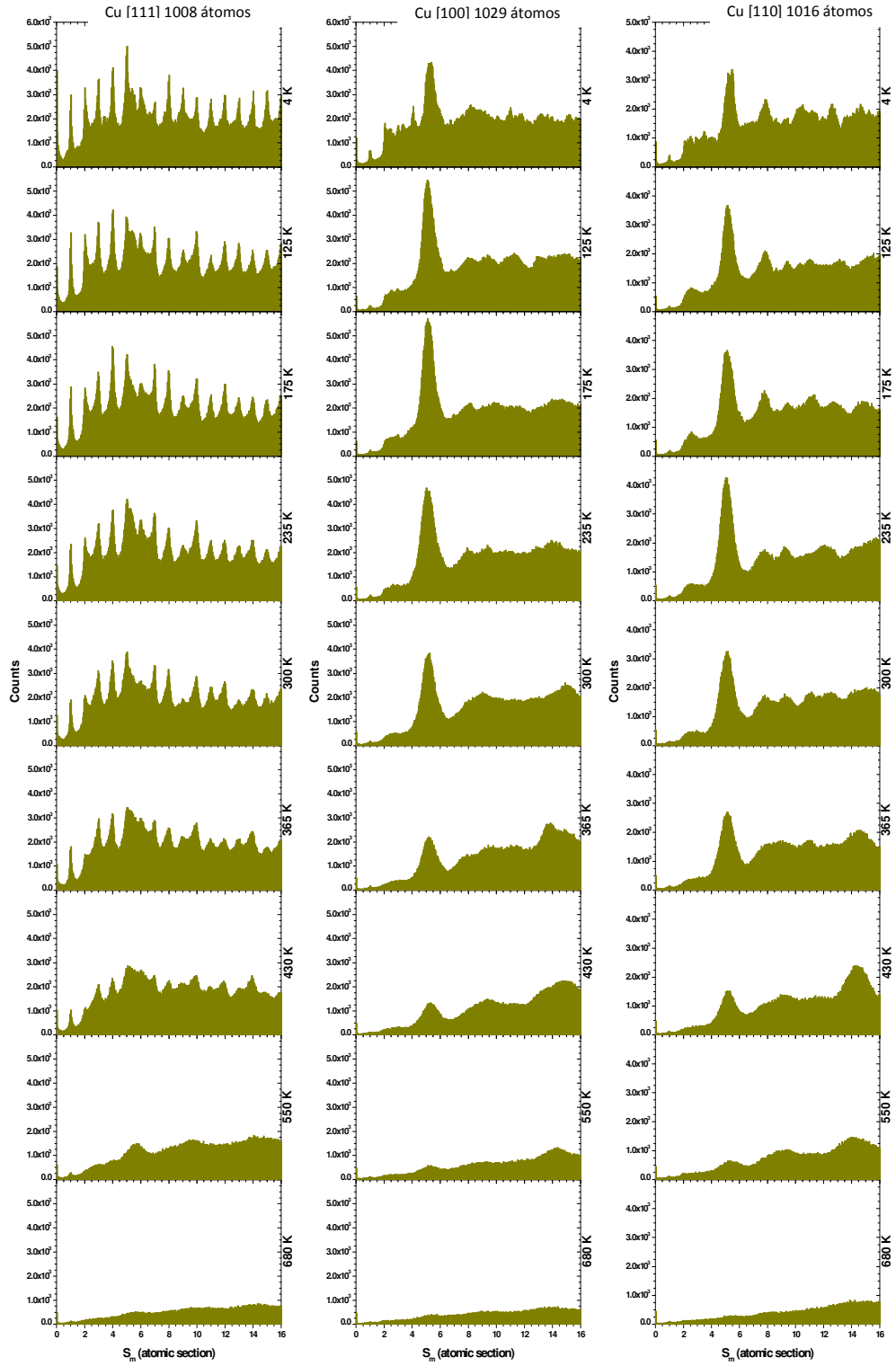


Figura 16. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de cobre, con un tamaño inicial  $A$  (sección grande), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .

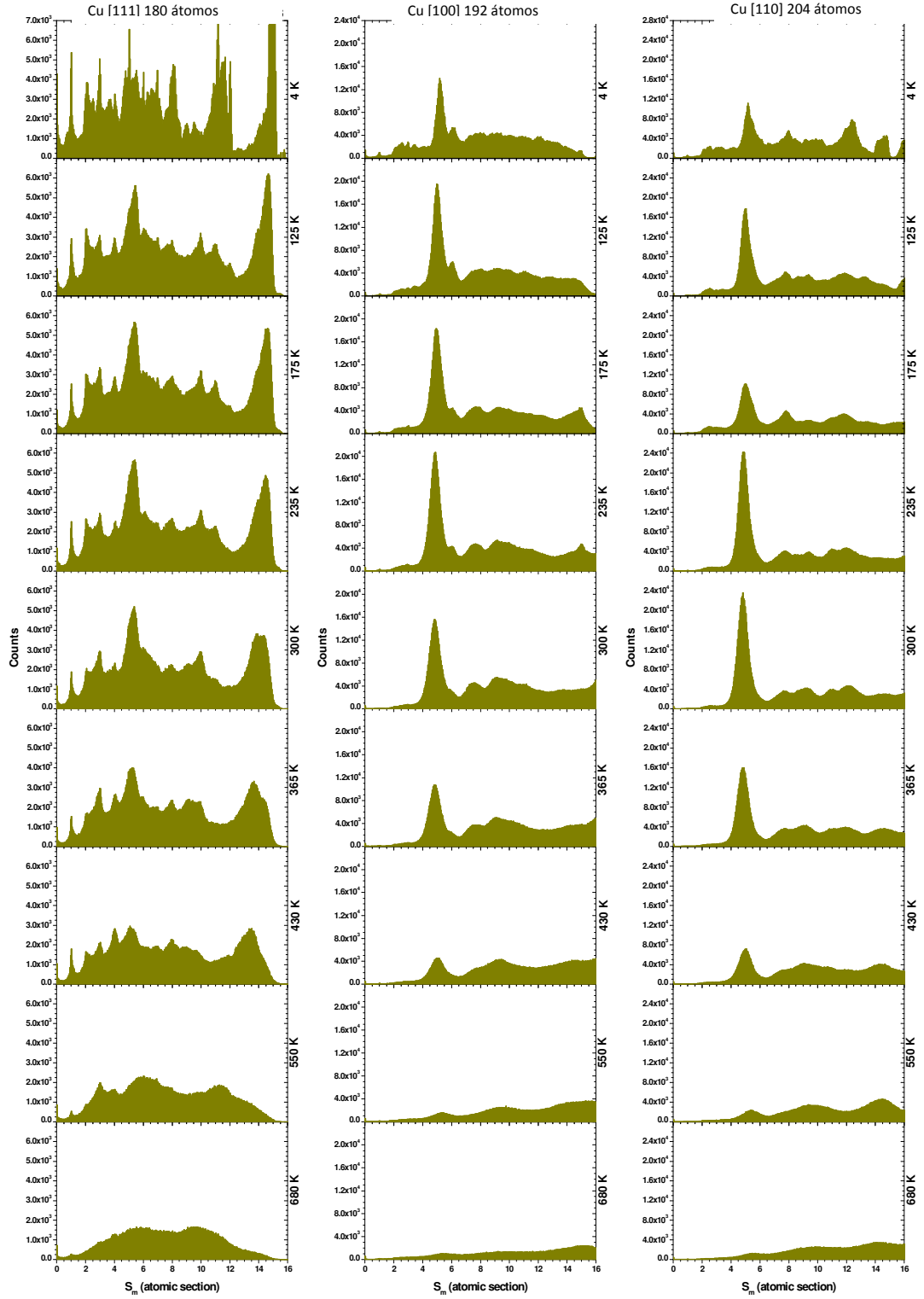


Figura 17. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de cobre, con un tamaño inicial C (sección pequeña), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .

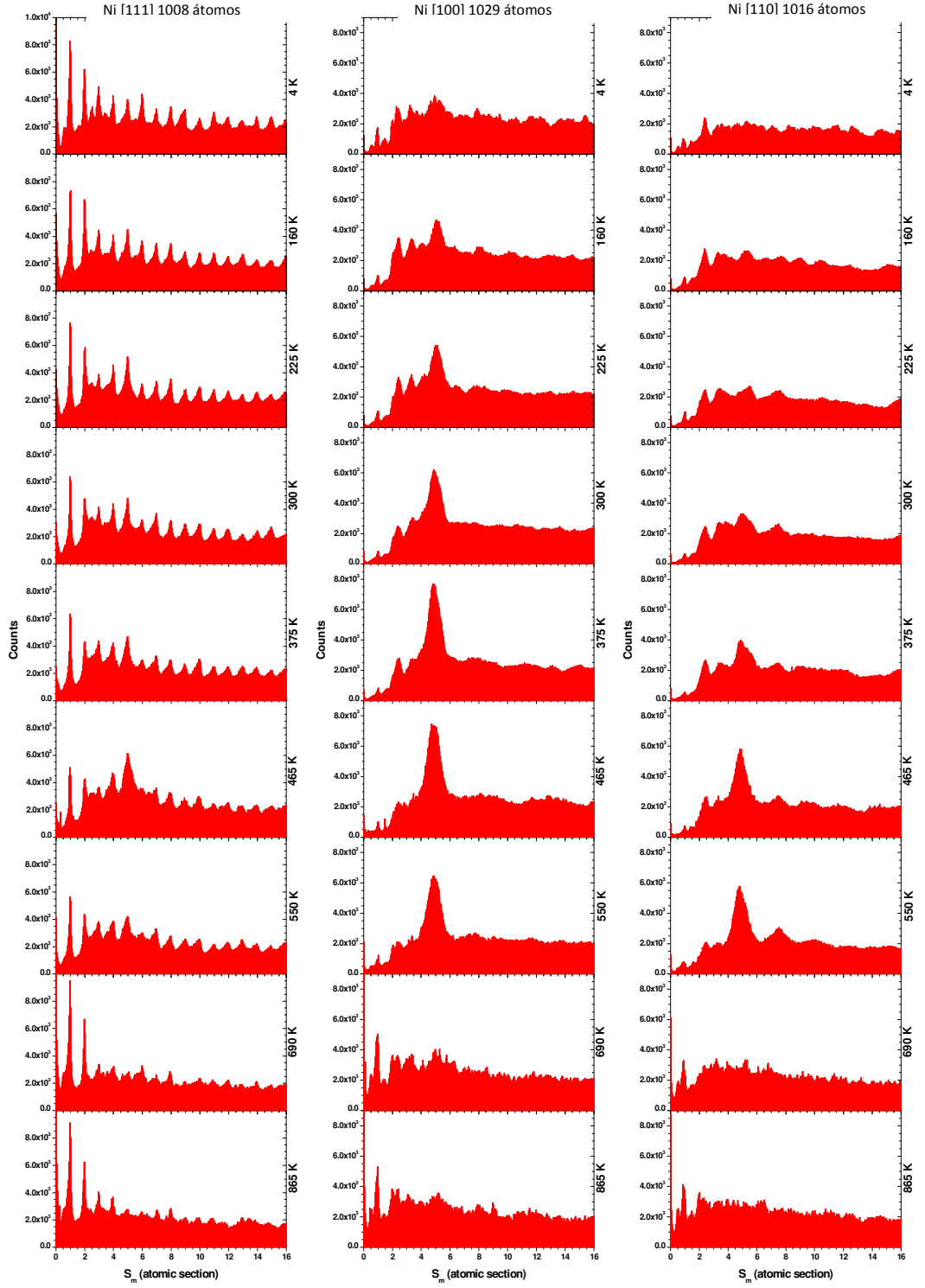


Figura 18. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de níquel, con un tamaño inicial A (sección grande), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .



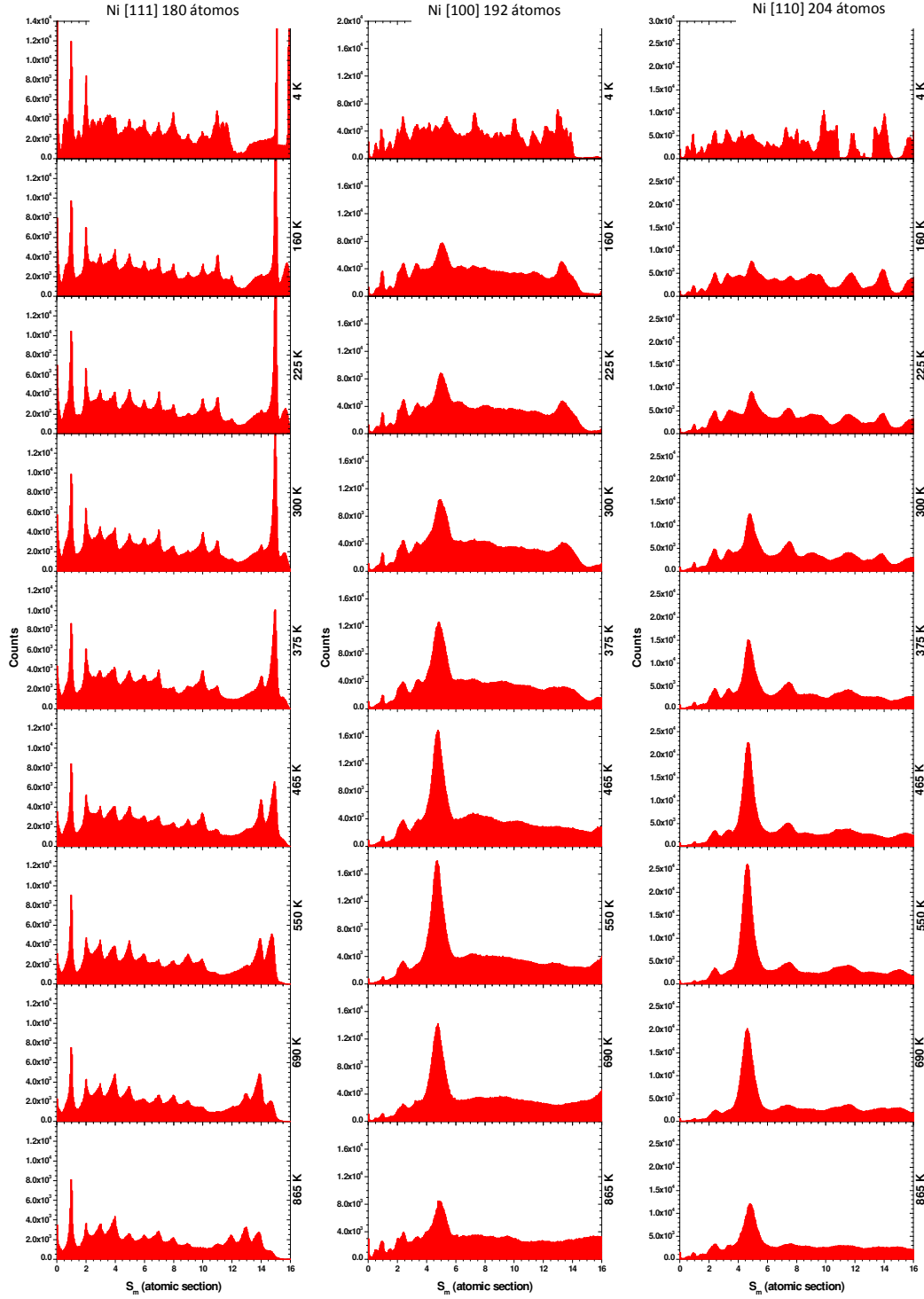


Figura 19. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de níquel, con un tamaño inicial  $C$  (sección pequeña), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .

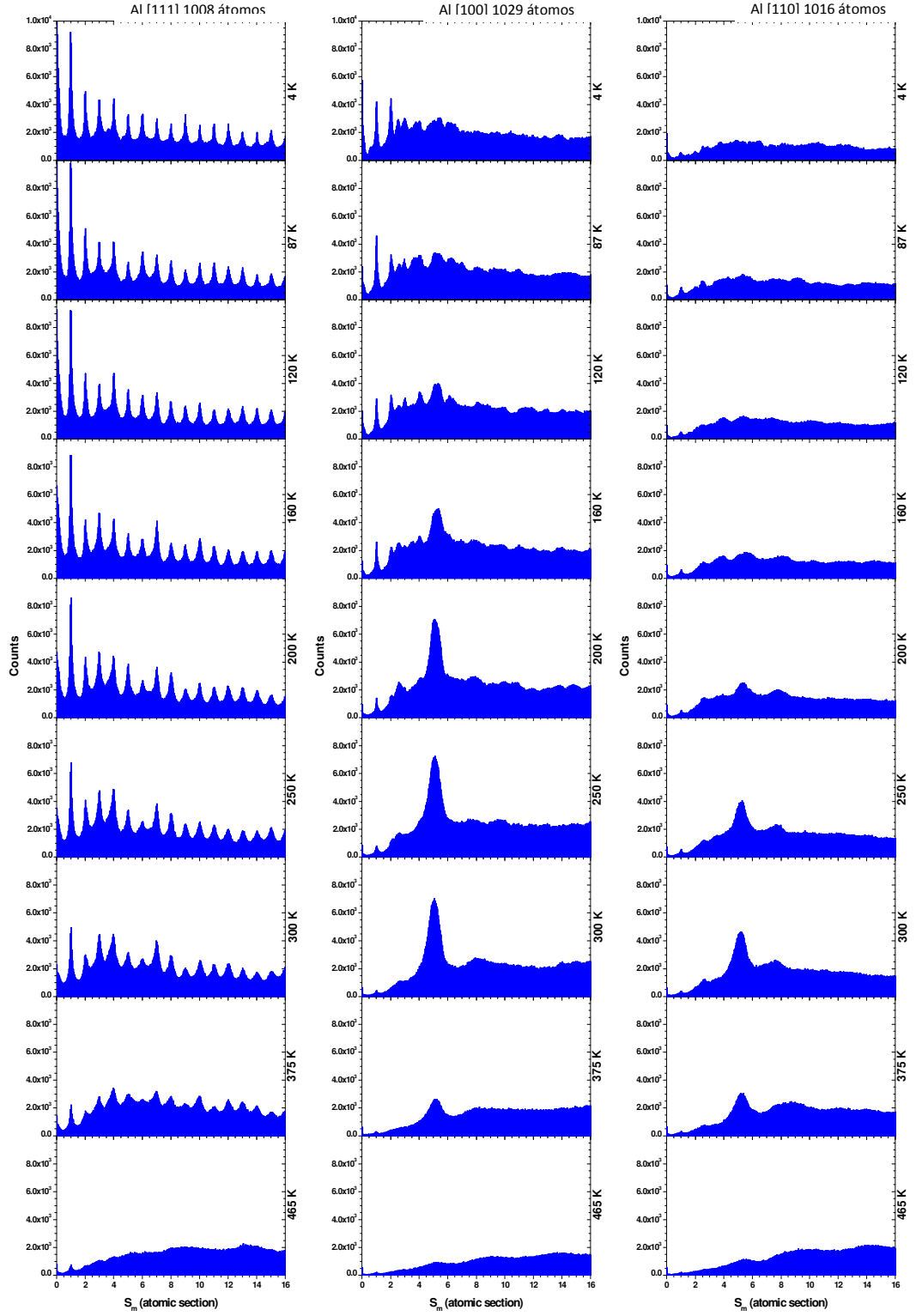


Figura 20. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de aluminio, con un tamaño inicial  $A$  (sección grande), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .

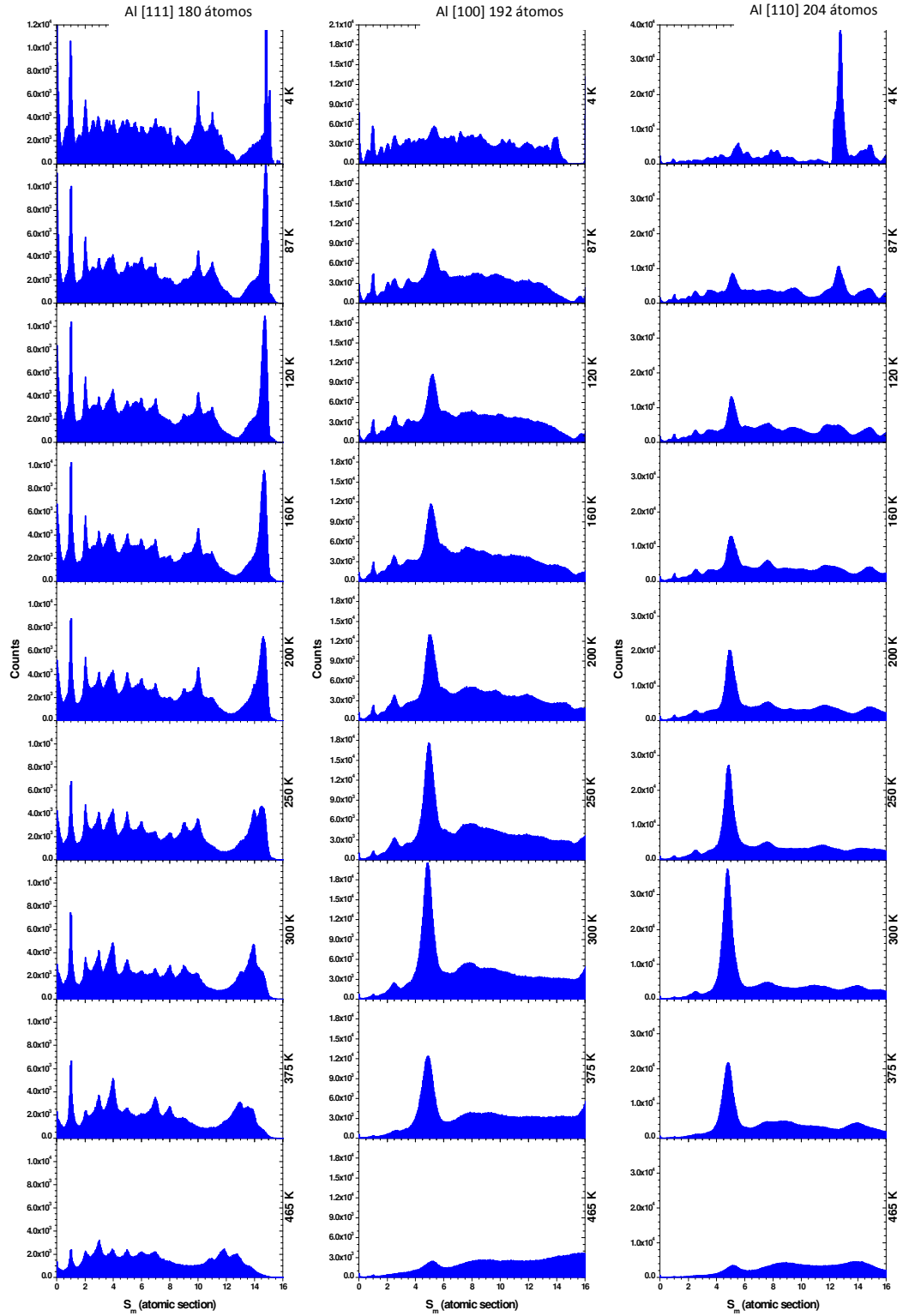


Figura 21. Histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido para nanohilos de aluminio, con un tamaño inicial  $C$  (sección pequeña), para distintas orientaciones de estiramiento y distintos valores de la temperatura. Cada histograma está construido con 300 curvas individuales  $S_m(t)$ .

## **4.2.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

### **4.2.1.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [111].**

En todos los casos se observan picos muy nítidos que por lo general se van suavizando a medida que las temperaturas crecen. Esta pérdida de nitidez se debe a que existen fluctuaciones térmicas, más evidentes a altas temperaturas, que van superponiéndose a la dinámica propia del proceso de ruptura. Además se observa que el área total que ocupan los histogramas decrece a medida que la temperatura aumenta, indicando que a altas temperaturas los procesos de ruptura sean más rápidos, favorecidos por los procesos de difusión que aparecen.

En los histograma de sección mínima del aluminio, la altura de los picos descende a partir de la sección de tamaño 1 ( $S_m \sim 1$ ) para todo el rango de temperatura estudiado, esto es, el pico situado en  $S_m \sim 1$  es el más alto y se mantiene así hasta la temperatura más alta mostrada. En el caso del níquel los histogramas de las dos primeras temperaturas estudiadas ( $1T$  y  $2T$ ), se comportan igual que en aluminio, pero a partir de  $3T$  (tercera temperatura estudiada) las alturas de los picos se modulan, cambiando en altura según la temperatura. En el cobre, los picos del histograma presentan un aumento hasta llegar a  $S_m \sim 5$ , donde se observa un máximo, y a partir de ese valor de sección mínima los picos descienden de altura. Este comportamiento del cobre sucede para todo el rango de temperaturas analizadas.

En el caso del cobre el pico singular en torno  $S_m \sim 5$  está presente en todo el rango de temperatura, mostrándose como el máximo general del histograma. En níquel, el pico en torno a  $S_m \sim 5$  se presenta nítidamente a partir de la temperatura  $3T$  aumentando su frecuencia (altura) en  $6T$ , para luego desaparecer en  $7T$ . Para aluminio aunque  $S_m \sim 5$  es un pico definido del histograma, no excede la altura del resto de máximos (siendo tan solo un máximo local).

Para todo el intervalo de temperaturas simulado y todos los elementos, en la orientación [111] se pueden observar cambios en la altura de los picos con cierta periodicidad, esto puede proporcionar un primer indicio de que existen secciones más estables que otras en las que los átomos se ordenan con ciertos arreglos que aumentan la energía de cohesión de los átomos de dicha capa. Cuando una de estas configuraciones favorables se forma, el cuello permanece estable durante un tiempo dado que es mayor que el requerido para hacer evolucionar una estructura no tan favorable desde el punto de vista energético. Estas estructuras estables corresponden con ciertos arreglos “mágicos” de los nanohilos que son similares a los encontrados en clusters (de Heer 1993). Dichas configuraciones “mágicas” se han observado en experimentos (Yanson 1999) y serán estudiadas de forma más amplia en el capítulo 7.

El pico situado en  $S_m \sim 1$  está presente en los histogramas de aluminio y níquel de forma muy evidente hasta una temperatura  $8T$ . Sin embargo en cobre el pico  $S_m \sim 1$  es muy pequeño, y por lo general es menor que las demás estructuras que forman el histograma. Esto quiere decir que en el cobre las situaciones en las

que se encuentra un átomo en la región más estrecha del nanohilo son menos favorables que en Al y Ni.

El fondo o *background* del histograma, que representa estructuras no estables (ruido en los experimentos), es muy similar para los tres elementos. El cambio más visible sólo es observado en la altura de los máximos.

#### **4.2.2.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [100].**

La estructura de los histogramas resultantes de estirar el nanocuello en la orientación [100] prácticamente desaparece para los tres elementos estudiados, aunque en el caso del aluminio se observa una serie de pequeños picos en el rango de temperaturas de  $1T$  a  $3T$ , que son pequeños comparados con el pico que aparece en  $S_{m\sim 5}$ . Algo similar sucede para níquel con los picos que aparecen en  $S_{m\sim 1, 2}$  y  $3$  en el rango de temperaturas comprendido entre  $1T$  y  $3T$ . En el caso del cobre se puede observar cierta regularidad por encima del pico  $S_{m\sim 5}$ , pero no es tan evidente como la observada para la situación [111].

La temperatura a la cual comienza a aumentar la frecuencia del valor  $S_{m\sim 5}$  cambia con cada elemento. En cobre, el máximo observado en  $S_{m\sim 5}$  está presente desde  $1T$  hasta  $7T$ , aumentando sucesivamente hasta llegar a una temperatura donde comienza a disminuir y desaparece en las altas temperaturas que aquí hemos considerado. En níquel el pico observado en  $S_{m\sim 5}$  aparece desde la primera temperatura  $1T$ , de forma menos acentuada que en el caso del cobre, y aumenta

conforme lo hace la temperatura para luego desaparecer en  $7T$ . Para el caso del aluminio no se presenta pico alguno en  $S_m \sim 5$  hasta  $3T$ , y una vez que el pico aparece éste aumenta con el aumento de la temperatura hasta llegar a  $7T$ , disminuyendo en altura en  $8T$ , donde desaparece.

Las ondulaciones del histograma para máximos ubicados en secciones mayores a  $S_m=5$  se presentan en los tres elementos, evidenciando de igual forma la existencia de arreglos en capas favorables de los átomos que conforman el nanocuello. El fondo ruidoso de los histogramas se mantiene a la misma altura para los tres elementos, por encima de  $Sm5$ . Sin embargo para  $8T$  y  $9T$ , el aluminio y el cobre presentan una disminución en el fondo. Esto hace ver que las estructuras con secciones inferiores a los 16 átomos no se forman y por lo tanto no son frecuentes, por lo que se puede concluir que estas cadenas se funden a estas temperaturas.

El máximo en  $S_m \sim 1$  está presente en todo el intervalo de temperatura para aluminio, acentuado entre  $1T$  y  $4T$ . Más tenue se presenta el pico en  $S_m \sim 1$  en níquel, aumentando en altura referencial en  $8T$  y  $9T$ . En el caso de cobre no se observa el pico en  $S_m \sim 1$ . Esto permite concluir, que las cadenas monoatómicas tienen más probabilidad de ser obtenidas en níquel y aluminio que en cobre, y que las mismas no resistirían situaciones de alta temperatura.

#### 4.2.3.- SECCIÓN INICIAL GRANDE (TAMAÑO A) ORIENTACIÓN [110].

En aluminio, el número de máximos disminuye drásticamente en comparación con las orientaciones [100] y [111] ya que se pueden observar ondulaciones en el histograma que no están muy bien definidas. En níquel se presentan picos mucho más visibles a partir de  $2T$ . En el caso del cobre no hay máximos por debajo de  $S_m \sim 5$  (para ninguna temperatura), pero sí para secciones mayores. El fondo del histograma permanece a la misma altura para los tres elementos, siendo únicamente diferenciable una disminución a bajas temperaturas ( $1T$ ,  $2T$ ) en el caso del aluminio.

Existe un máximo local en torno a  $S_m \sim 1$  para los tres elementos. Sin embargo este máximo es muy tenue, sobre todo en el caso del cobre. En cuanto a  $S_m \sim 5$ , en aluminio no se llega a observar un máximo singular hasta  $5T$ , desapareciendo en  $8T$ . Para el níquel, el máximo se presenta de  $4T$  a  $5T$ , disminuyendo hasta desaparecer en  $8T$ . Un comportamiento similar ocurre en cobre: se observa que la altura de estos máximos aumenta con la temperatura, hasta llegar a una temperatura dada donde la altura del pico ubicado en  $S_m \sim 5$  comienza a disminuir. La población de máximos es mayor en cobre que en el resto de elementos, es decir, el histograma muestra más secciones estables



#### 4.2.4.- SECCIONES ALTAS *VERSUS* SECCIONES BAJAS

Antes de realizar el análisis de resultados obtenidos para nanohilos con secciones iniciales más pequeñas que las de los casos anteriores, debemos hacer referencia a la forma en la que se presentan los histogramas de sección mínima para el caso de los nanohilos de pequeña sección inicial (tipo C). Es evidente que los nanohilos de tamaño inicial pequeño se han elegido de forma tal que, aunque la sección disminuye, también lo hace el número de planos que conforman el paralelepípedo (ver tabla 1). Para no mostrar una diferencia en los gráficos de secciones iniciales grandes y pequeñas se eligió presentar los histogramas de sección mínima ( $H(S_m)$ ) desde  $S_m=0$  a  $S_m=16$  en todos los casos, independientemente de la sección inicial del nanohilo que se va a romper durante su estiramiento.

Cuando observamos los histogramas asociados a nanohilos de sección inicial pequeña (los etiquetados como “C”) observamos como en algunos casos se presentan máximos exagerados para valores grandes de  $S_m$ . Por ejemplo, para el caso de nanohilos de cobre de sección inicial C estirados en la orientación [111] en el rango de temperaturas comprendido entre  $1T$  y  $7T$ ; hay un pico en torno a  $S_m=14$ . En el caso del nanohilo C de níquel estirado en la dirección [111] de  $1T$  a  $9T$  hay un pico entre  $S_m=12$  y  $S_m=16$ . En el caso C del Ni deformado en la dirección [100] de  $1T$  a  $4T$  hay un máximo en  $S_m=14$ . En el caso de nanohilos C de aluminio deformados en la dirección [111] hay picos exagerados de  $1T$  a  $9T$  en

$S_m=12$  a  $S_m=14$ , mientras que si se deforman en la dirección  $[110]$  aparecen máximos en  $1T$  y  $2T$  en torno a  $S_m=10$ . Todos estos picos no se corresponden con los observados en situaciones experimentales, ya que en realidad representan la frecuencia de aparición de la sección inicial con la que parte el hilo. Evidentemente todas las rupturas realizan su paso por esta sección inicial de partida y de hecho permanecen en ella hasta que comienza la fase de ruptura. Es decir, los picos a los que nos hemos referido anteriormente son un mero artefacto de nuestra simulación, y no tienen relación con las secciones que se observan - como conductancia- en histogramas experimentales. La forma de mostrar los histogramas  $H(S_m)$  para los casos de sección pequeña (hilos tipo C) se ha elegido para poder comparar los resultados de sección grande (tipo A) con los de pequeña sección de forma directa. Debemos entonces tomar en cuenta que para las secciones iniciales pequeñas los resultados obtenidos por encima de  $S_m=10$  no deben ser tomadas en consideración de manera rigurosa.

#### **4.2.5.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [111].**

Con la observación anterior ya expuesta, podemos notar que la estructura de los máximos en níquel y aluminio es bastante similar a las que encontramos para el caso de sección inicial grande (tipo A). Sin embargo, los histogramas de

cobre de nanohilos de sección pequeña muestran la desaparición de la estructura regular de picos.

El máximo singular en torno a la sección  $S_m=5$  para los histogramas correspondientes a los nanohilos de tipo C que son estirados en la dirección [111] sólo se observa en el caso del cobre. Ese mismo pico ubicado  $S_m=5$ , está presente de una forma no tan acentuada para el caso del aluminio y del níquel deformados mediante estiramiento en la misma dirección. El pico  $S_m=1$  en el aluminio estirado en la dirección [111] vuelve a ser el máximo general para todo el intervalo estudiado de temperaturas (y tiene el valor más alto de los tres elementos analizados). En níquel, el pico observado en  $S_m=1$  es también el más alto pero no dobla al resto, como ocurre con el aluminio. En cobre, el primer pico  $H(S_m=1)$  se puede ver a la temperatura  $1T$  sin ser más alto que el resto y se atenúa conforme aumenta la temperatura. El fondo permanece constante sin ningún cambio apreciable para los tres elementos.

Aunque en aluminio y níquel el máximo general está representado por el pico ubicado en  $S_m=1$  también se puede resaltar que entre las temperaturas  $8T$  y  $9T$  comienza un aumento del máximo local  $S_m=4$ . Por el contrario, en el caso del cobre uno de los picos que comienza a ser comparable con el correspondiente a  $S_m=5$  es el que se desarrolla en  $S_m=3$  en el rango de  $4T$  hasta  $7T$ . Como resumen podemos adelantar que algunas estructuras de secciones estables que no son observadas en nanohilos con tamaño inicial grande (tipo A), se pueden formar

comenzando cuando el nanohilo de partida tiene sección inicial más pequeña, como ocurre con los nanohilos iniciales de tipo C.

#### **4.2.6.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [100].**

De manera similar a lo que sucede para el caso de secciones iniciales grandes (tipo A) la estructura regular de máximos desaparece cuando se compara lo que ocurre en este caso, en el que se consideran rupturas a lo largo de la dirección [100] con las rupturas a lo largo de la orientación [111]. Además es notable el pico que se desarrolla en torno a  $S_m=5$ . Para cobre, el rango de temperaturas en el cual se presenta un máximo general en la sección  $S_m=5$  es de  $1T$  a  $7T$ : primero el pico crece hasta la temperatura  $4T$  para luego atenuarse y desaparecer. En níquel, el pico  $H(S_m=5)$  se presenta en el intervalo  $2T$  a  $9T$ , mientras que en aluminio dicho pico es evidente en todo el rango de temperaturas estudiado, aunque es algo tenue en los casos  $1T$  y  $9T$ .

El máximo local  $H(S_m=1)$  no está presente en el caso del cobre, mientras que en aluminio y níquel aparecen pequeños picos tanto en la sección  $S_m=1$  como en la  $S_m=3$ . Para secciones mayores que  $S_m=5$  los picos afinados desaparecen, y sólo en el caso del cobre se producen ondulaciones bien definidas en el histograma y que presentan un máximo local en  $S_m=6$ . Este pico característico es probablemente producido por la aparición con cierta frecuencia de cadenas largas

de sección hexagonal y que ya han sido observadas por otros autores (Sutrakar 2009). También se puede destacar como el fondo del histograma cambia con respecto a lo que se venía observando en otros casos, casi duplicando en altura al resto de los histogramas ya analizados, pero a pesar de ello esta altura se mantiene para los tres elementos.

#### **4.2.7.- SECCIÓN INICIAL PEQUEÑA (TAMAÑO C) ORIENTACIÓN [110].**

En níquel y aluminio para  $1T$  y  $2T$ , el histograma es irregular, en comparación con lo que ocurre en cobre o con los mismos elementos para el caso de sección inicial grande. Para temperaturas superiores a  $2T$  comienza a evidenciarse el pico  $S_m=5$  en el caso del níquel que aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a una temperatura (que nosotros denominaremos óptima) y luego disminuye hasta  $9T$  sin desaparecer del todo. En aluminio, el pico ubicado en  $S_m=5$  se presenta desde  $1T$  a  $8T$ , mostrando un comportamiento similar: aumenta hasta llegar a una temperatura (la temperatura óptima) para luego disminuir y desaparecer en  $9T$ .

En cobre, el comportamiento del máximo general  $S_m=5$  es más curioso con referencia a su cambio de altura con la temperatura. Hasta ahora el comportamiento observado para este pico estaba caracterizado por su aparición para un cierto  $T$ , su crecimiento hasta llegar a un máximo a cierta temperatura

para luego comenzar a atenuarse, llegando en algunas ocasiones a desaparecer. Sin embargo en el caso del cobre (nanohilos tipo C) el pico ubicado en  $S_m=5$  se modula con la temperatura: está presente en  $1T$  aumenta en  $2T$ , pero disminuye en  $3T$ , para volver a aumentar y disminuir, hasta desaparecer en  $8T$ . Este comportamiento será objeto de estudio en el capítulo 6, cuando nos centremos en el análisis del pico  $S_m=5$  y del tipo de estructuras que lleva asociadas. El fondo cambia en níquel y aluminio: en el primero aumenta en altura, y en el segundo disminuye. El fondo del histograma en el caso del cobre permanece igual que en [100]. El análisis más profundo de la aparición de máximos generales en  $S_m=1, 5$ , etc., será la base para el desarrollo de los posteriores capítulos, enfocándonos en el análisis de la aparición de estructuras como monómeros y dímeros o cadenas icosaédricas, para conocer qué tipo de estructuras constituyen los diversos picos observados en  $H(S_m)$ .

#### **4.3.- COMPARACIÓN HISTOGRAMAS DE SECCIÓN MÍNIMA VS. HISTOGRAMA DE CONDUCTANCIA**

En los presentes apartados analizaremos nuestros resultados tomando como punto de comparación, los histogramas de conductancia ( $H(G)$ ), obtenidos experimentalmente para los tres elementos en estudio usando los métodos de experimentación (STM o MCBJ) descritos en el capítulo 2.

En la bibliografía existen muchos histogramas publicados con distintas técnicas, y en algunos casos dichos histogramas son contradictorios ya que pueden depender fuertemente de las condiciones experimentales concretas en las que los experimentos se llevan a cabo. Un ejemplo paradigmático de esta situación es el caso del níquel. En este estudio sólo nos basaremos en los trabajos de aquellos grupos que han podido reproducir los mismos histogramas  $H(G)$  en distintos artículos.

#### **4.3.1.- $H(S_m)$ VERSUS $H(G)$ EN EL CASO DEL ALUMINIO.**

Para nanohilos de aluminio existen multitud de histogramas pero nos centraremos en dos de ellos: el de Yanson y colaboradores (2008), realizado en MBJC con ultra alto vacío (UHV) a 4K, y el de Medina y colaboradores (2003) realizado con STM a 300 K en ultra alto vacío (UHV, de las siglas en inglés “*Ultra High Vacuum*”). En el primer caso el histograma  $H(G)$  muestra una estructura de picos afinados que disminuye con el aumento de la conductancia. En el segundo caso se muestra también una disminución de la altura del fondo, y de los picos pero estos no son tan puntiagudos. Tomando en consideración que en estos experimentos no se conoce la orientación inicial en la cual se estira el cuello para cada ruptura, y valiéndonos de las conclusiones plasmadas en el trabajo de González y colaboradores (2004), se puede acotar que la mayoría de las curvas de caída en experimentos de este tipo son producidas por una orientación axial [111],

Esto limita nuestra comparación a los histogramas de sección mínima que hemos obtenido para familias de nanohilos que se han fracturado mediante su estiramiento a lo largo de la orientación [111]. En las figuras 20 y 21, se observa que el pico en  $S_m=1$  es el más alto, y la altura del resto de máximos locales disminuye conforme aumenta la sección, ocurriendo el mismo comportamiento que el histograma mostrado en la figura 22, obtenido por Yanson y colaboradores (2008).

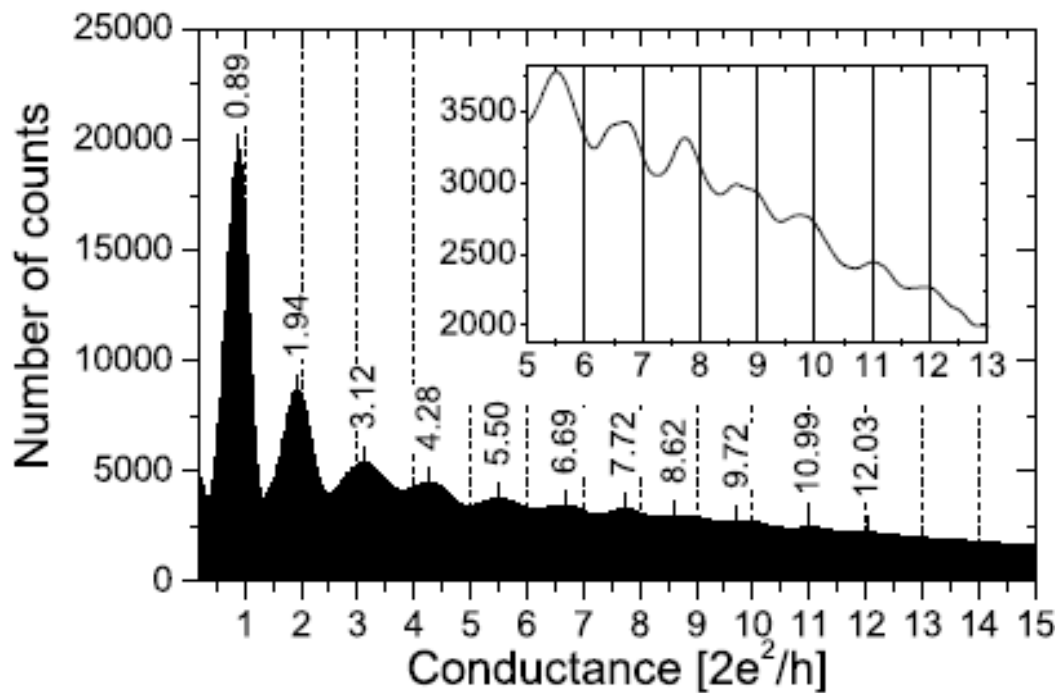


Figura 22. Histograma de conductancia  $H(G)$  para aluminio, obtenido a 4.2 K y en ultra alto vacío mediante la técnica MBJC. El histograma se obtuvo sumando 21030 curvas. El voltaje aplicado durante el experimento fue 80mV (Yanson 2008). Los números sobre los picos indican la posición exacta de cada uno de ellos en unidades el cuanto de conductancia  $G_0$ .



En comparación con los resultados experimentales realizados por el equipo experimental que colabora con nuestro grupo de investigación, Medina y colaboradores (2003) (figura 23), se puede apreciar que para 300 K el fondo del histograma tiene un descenso en altura y presenta una estructura de máximos locales similar a nuestra simulación en la figura 20, realizada para rupturas en la orientación [111] y a la temperatura de 300 K (7T).

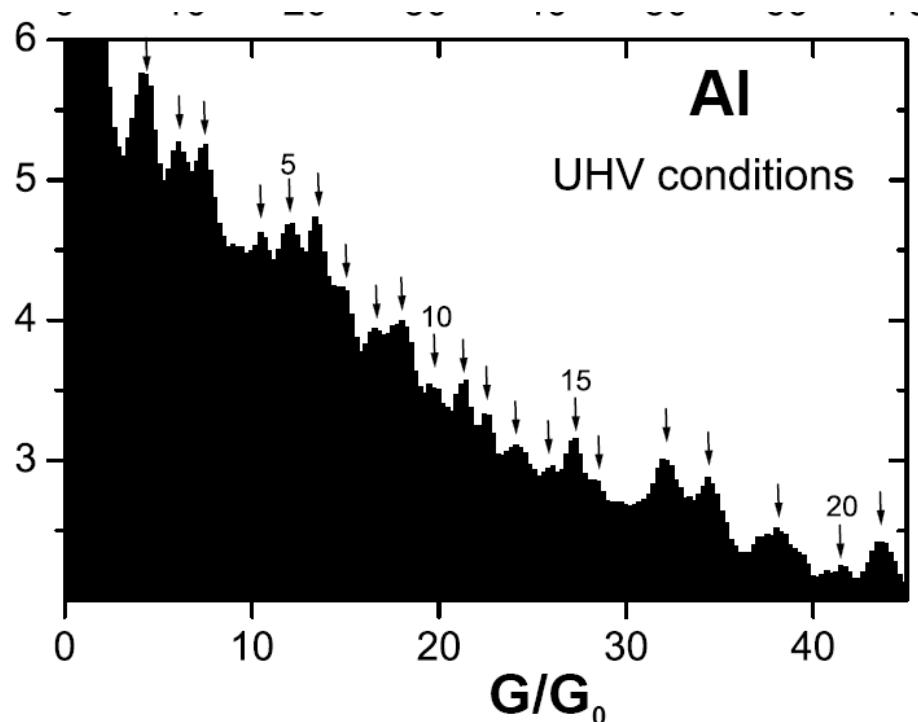


Figura 23. Histograma de conductancia del aluminio, obtenido a 300 K usando la técnica STM, en ultra alto vacío (Medina 2003).

En el ámbito experimental no existe ninguna diferencia entre los histogramas de conductancia obtenidos con sección inicial grande o sección inicial pequeña ya que la indentación máxima de la punta durante el proceso cíclico de indentación-retracción no permite el control de dicha indentación de una manera

precisa. Para realizar una comparación más adecuada en este caso concreto se muestra un trabajo (Hasmy 2005) donde se trata de vincular los valores observados de la conductancia con las estructuras obtenidas por Dinámica Molecular. Dicho trabajo explota el llamado método “híbrido” en el que sobre las estructuras calculadas mediante técnicas de Dinámica Molecular, se efectúan cálculos de transporte electrónico con métodos de primeros principios. En particular se ha encontrado que el pico  $S_m=1$ , corresponde a dos tipos de configuraciones, denominadas monómeros y dímeros, con conductancias diferentes. Mientras que el monómero proporciona valores de conductancia cercanos a  $G=2G_0$ , el dímero toma valores de conductancia cercanos a  $G=2G_0$ . Es decir, los dos primeros picos experimentales en realidad tienen como origen el primer pico teórico que se muestra  $S_m=1$ . Este detalle es importante ya que muestra lo complejo que resulta vincular secciones mínimas y conductancia.

Otro resultado del anterior trabajo (Hasmy 2005) es que se puede obtener, por medio del análisis de datos de la simulación y con ayuda de cálculos teóricos, una correlación lineal entre los valores  $S_m$  (con  $S_m > 2$ ) en los que el histograma de sección mínima presenta un máximo con la conductancia  $G$  asociada a dichas secciones de mayor frecuencia. Dicha relación lineal se expresa como  $\langle G \rangle = S_m / \rho_b$ , donde  $\langle G \rangle$  es el promedio de la conductividad (medida en unidades del cuanto de la conductancia) para diversos nanohilos con la misma sección mínima  $S_m$ , y  $\rho_b$  es un parámetro de transporte, denominado “resistividad balística”. En el caso particular del aluminio se determinó que  $\rho_b=0.86$ . Dicha relación es una

particularización de la expresión de Sharvin para el caso del aluminio que está basada únicamente en cálculos teóricos.

#### **4.3.2.- $H(S_m)$ VERSUS $H(G)$ EN EL CASO DEL COBRE.**

En el caso del cobre existen varias fuentes con histogramas particularmente discutibles, ya que hasta en algunos casos se muestran resultados que se han interpretado en términos de la presencia de cierto comportamiento magnético (Gillingham 2003). Los histogramas  $H(G)$  más reproducidos son los obtenidos por los grupos de Krans y colaboradores (1995a), y Díaz y colaboradores (2006). Uno de los primeros histogramas de cobre ya mostraba una secuencia de picos particulares, donde el pico  $H(G=1G_0)$  es muy alto, el  $H(G=2G_0)$  es algo menor, y el pico en  $H(G=3G_0)$  aumenta con respecto al  $H(G=2G_0)$  sin llegar a ser tan alto como el observado en  $H(G=1G_0)$ . Si realizamos una aplicación de nuestro histograma de sección mínima en una ventana de  $S_m=1$  a  $S_m=6$ , se puede observar una gran similitud entre ambos casos (figuras 24 y 25). Esta semejanza también permite afirmar que estamos frente a un potencial interatómico que hasta cierto punto toma en cuenta muy bien el comportamiento del cobre en situaciones de muy baja coordinación. Cabe preguntarse ¿por qué no se observan experimentalmente las diversas estructuras en los histogramas de las otras caras? La respuesta es clara ya que experimentalmente lo que se hace es estirar, romper y volver a unir una misma región de material un gran número de

veces, logrando así los histogramas. Al realizar este proceso sobre una región muy concreta del material, éste debería buscar una configuración que de gran estabilidad al sistema, de mínima energía, que se sabe es proporcionada por la orientación [111]. Es decir, si el experimento comienza en una región caracterizada por mostrar una cara [100], el proceso cíclico de indentación-retracción puede dar lugar de forma dinámica a favorecer la aparición de regiones con estructura [111]. Por lo tanto es bastante probable que el histograma construido a partir de estos procedimientos experimentales esté formado mayoritariamente por rupturas del tipo [111].

El uso de las técnicas STM o MCBJ dificulta la fabricación de nanohilos a partir de estructuras cristalinas con orientaciones bien definidas. Algunos trabajos experimentales exponen el problema con ayuda de un método basado en la construcción de “puentes” atómicos utilizando el haz de electrones de un microscopio de transmisión (González 2004) que permite observar con ayuda del mismo aparato las estructuras generadas *in situ*. En algunos casos es posible realizar medidas de transporte eléctrico sobre dichos puentes formando histogramas con unas pocas curvas, y obteniendo un histograma similar a los ya citados. Al poder manipular las orientaciones iniciales de los cristales donde se forman los puentes, se pueden formar distintos histogramas, concluyendo que la secuencia de picos y las alturas depende en cierta medida de las orientaciones del cristal usado como sustrato. Sin embargo, como se ha dicho anteriormente esta capacidad está fuera del alcance de las técnicas más convencionales para la

producción de nanocontactos. Además, usando un argumento que se ha expuesto anteriormente parece lógico pensar que el histograma de conductancia tenga similitudes con el obtenido para la orientación [111].

En el caso del cobre la simulación de rupturas de uniones de cobre y la posterior construcción de los histogramas pueden compararse directamente con los resultados experimentales. Esta comparación entre los histogramas de conductancia y los de sección mínima es directa por el carácter monovalente del cobre, ya que cada átomo de la sección es capaz de proporcionar un canal de transmisión y, de esta forma, existe una relación unívoca entre cada pico del histograma de sección mínima y del histograma de conductancia. Por lo tanto todo lo que se observe en el histograma de sección debería tener su imagen en los histogramas de conductancia. Obsérvese que esta identificación entre picos experimentales y teóricos no pudo efectuarse en el caso del aluminio.

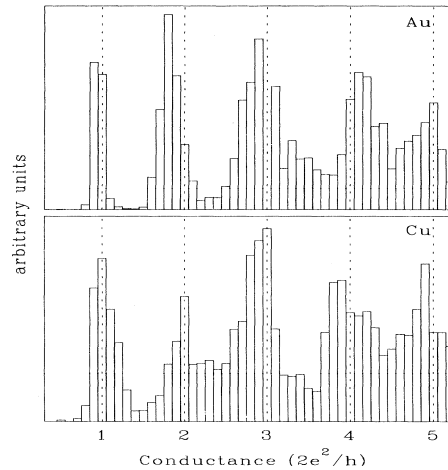


Figura 24. Histograma experimental de conductancia para el oro y el cobre, donde se puede observar la diferencia en la secuencia de picos para ambos elementos. Ambos histogramas fueron obtenidos a 4 K. (Krans 1995a)

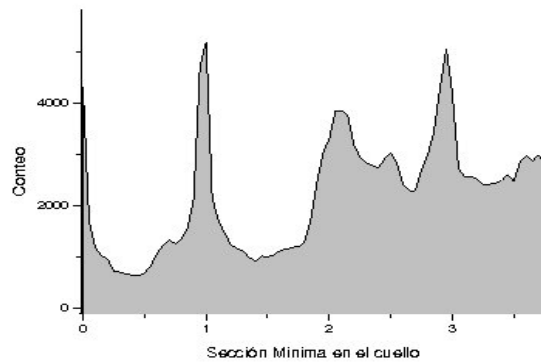


Figura 25. Detalle del histograma de sección mínima mostrado en la figura 17, ampliado para mostrar con detalle las secciones mínimas formadas por menos de cuatro átomos. Dicho histograma corresponde a rupturas de nanohilos de cobre, tamaño C, a una temperatura de 4K. Obsérvese la similitud con los datos mostrados en la figura 24.

La estructura del histograma de sección es muy diferente para cada uno de los elementos estudiados, lo cual pone de manifiesto la buena respuesta del potencial usado. Enfocándonos en ello vemos que cada elemento tiene su firma o estructura característica, lo que también sucede en los histogramas de conductancia obtenidos experimentalmente. Aunque todos los histogramas de

sección tienen diferentes estructuras una de las cosas que es común, es el pico que se forma en torno a sección 5 ( $S_m=5$ ), cuya probabilidad de observación aumenta para rupturas realizadas con sección inicial pequeña (tipo C) que tienen lugar estirando el nanohilo en las orientaciones [100] y [110].

Para poder comparar nuestros resultados correspondientes a secciones iniciales grandes disponemos del histograma experimental de conductancia obtenido por Mares y Ruitenbeek (Mares 2005), realizado con la técnica de MBJC, en UHV a 300 K, construido con 20000 muestras (ver la figura 26). Este histograma muestra un pico muy bajo en  $G=1G_0$ , y la altura de los picos subsecuentes aumenta hasta llegar a  $G=15G_0$ , sección en la cual el fondo se mantiene con tendencia a bajar levemente. Aunque la forma de nuestro histograma de sección es similar a la de este, en nuestro caso la secuencia de picos aumenta en altura hasta llegar a  $S_m=6$  manteniendo su forma hasta  $S_m=8$  sección a partir de la cual la altura de los picos comienza a disminuir. La diferencia no puede ser tomada tan a la ligera, pero teniendo en cuenta que nuestra sección inicial puede hacer que las estructuras por encima de  $S_m=15$  no se observen, entonces es posible observar un comportamiento similar al experimental pero estando limitados por la sección inicial escogida. El trabajo de Mares y colaboradores fue realizado para estudiar la formación de estructuras de capas en los procesos de ruptura de nanocuellos. La posibilidad de observar estas estructuras en histogramas computacionales de sección mínima será discutida posteriormente en el capítulo 8.

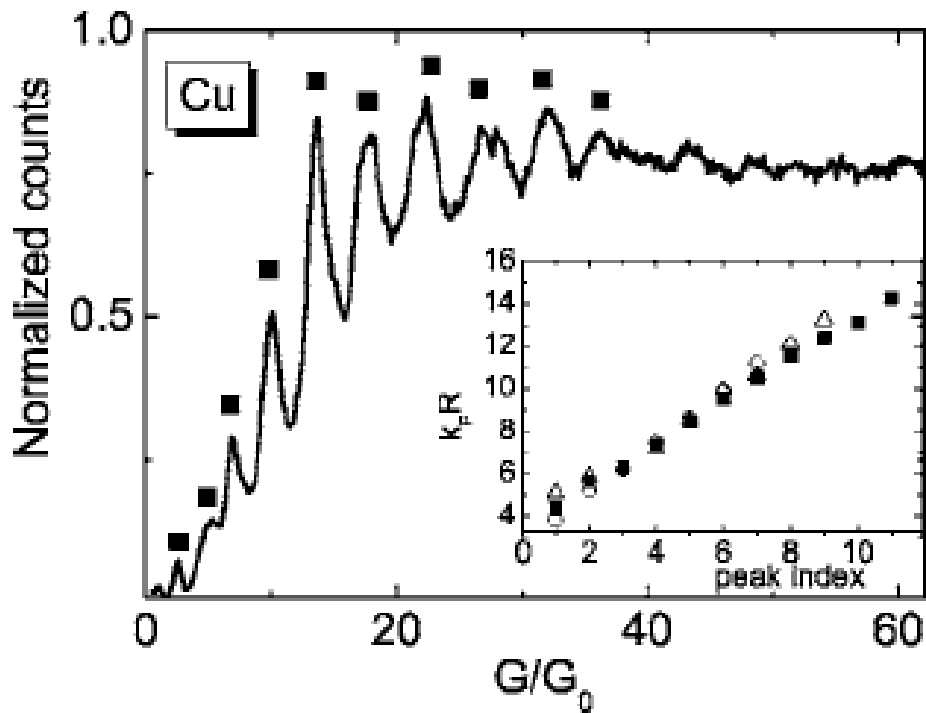


Figura 26. Histograma de conductancia de cobre, obtenido mediante la técnica MCBJ en ultra alto vacío a 300 K (Mares y Ruitenbeek 2005). Obsérvese que el rango de conductancias estudiado es muy grande, permitiendo la comparación de los datos teóricos obtenidos para nanohilos de sección grande (tipo A).

#### 4.3.3.- $H(S_m)$ VERSUS $H(G)$ EN EL CASO DEL NÍQUEL.

En este caso es poco lo que se puede decir desde el punto de vista experimental ya que no se ha podido definir ni reproducir una estructura de histograma de conductancia. Dependiendo del grupo de investigación los resultados reportados son variados, incluso en aquellos casos en lo que se usan la misma técnica. A continuación se muestran algunos de los histogramas experimentales para el Ni, además del ya mostrado en la figura 2.



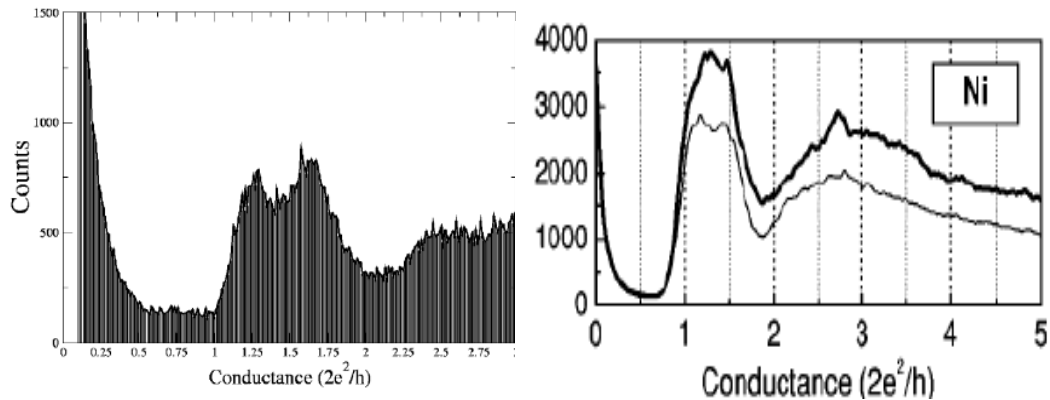


Figura 27. Histogramas de la conductancia  $H(G)$  obtenidos mediante la acumulación de trazas de ruptura de nanocontactos de níquel, a 4.2 K usando el método MCBJ. A la izquierda se muestra el obtenido por Calvo y colaboradores (Calvo 2009) y a la derecha el de Untiedt y colaboradores (Untiedt 2004).

Se observa de forma directa en los histogramas de conductancia de Untiedt y colaboradores (Untiedt 2004; Calvo 2009), mostrados en la figura 27, que los picos situados en valores de la conductancia  $1G_0$  y  $2G_0$  se unen, formando un pico con base más ancha que a su vez tiene dos máximos locales. Por otro lado, los histogramas experimentales obtenidos usando STM a 300 K por Díaz y colaboradores (2006), figura 28, muestran también un pico ancho pero sin dar señales de una estructura bimodal. También se puede observar en la figura 2 como el histograma de Ni carece de estructura a 300 K (Díaz 2006).

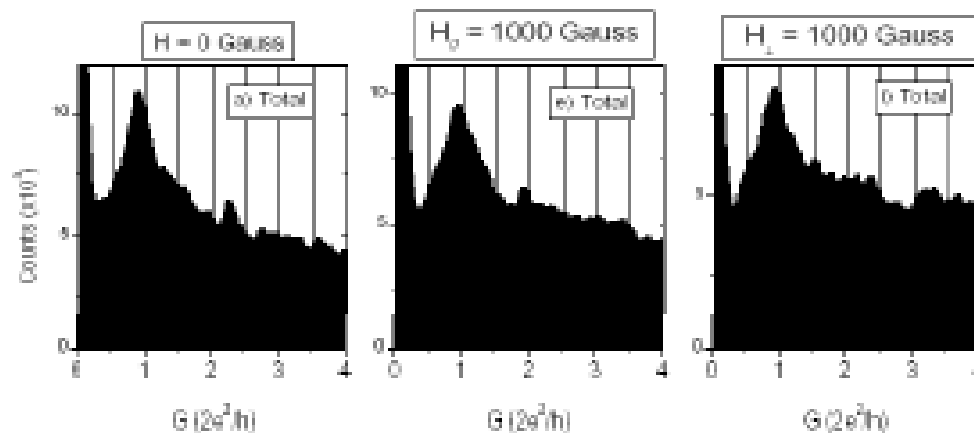


Figura 28. Histograma de Cobre, a 300 K STM, en presencia de campo magnético (Díaz 2006)

Esta discusión no sólo se centra en un problema que puede estar derivado del tipo de técnica experimental empleada o de las condiciones en las que se han realizado los experimentos, sino que también se tiene que tener en cuenta las propiedades del material en sí mismo, ya que al tratarse de un elemento ferromagnético natural existen otros fenómenos a tener en cuenta en el transporte además de la configuración atómica en el cuello y la posibilidad de formar cadenas. Nos estamos refiriendo al fenómeno de la magnetorresistencia (Baibich 1988), que puede regular también el valor de la resistencia y por ende la forma del histograma. No olvidemos que tanto la punta como la superficie donde se indenta están formados de dominios magnéticos cuya orientación puede cambiar durante el proceso cíclico de indentación-retracción, modificando el valor de la conductancia medida. La presencia de la componente magnética hace del níquel un material complejo para el estudio tanto experimental como teórico.

El histograma de sección mínima  $H(S_m)$  obtenido de la simulación, es similar al histograma de conductancia  $H(G)$  obtenido experimentalmente por otro grupo de investigación (Oshima 1998; Ono 1999), que realizaron estudios sobre la variación del histograma en presencia de un campo magnético aplicado (ver la figura 29).

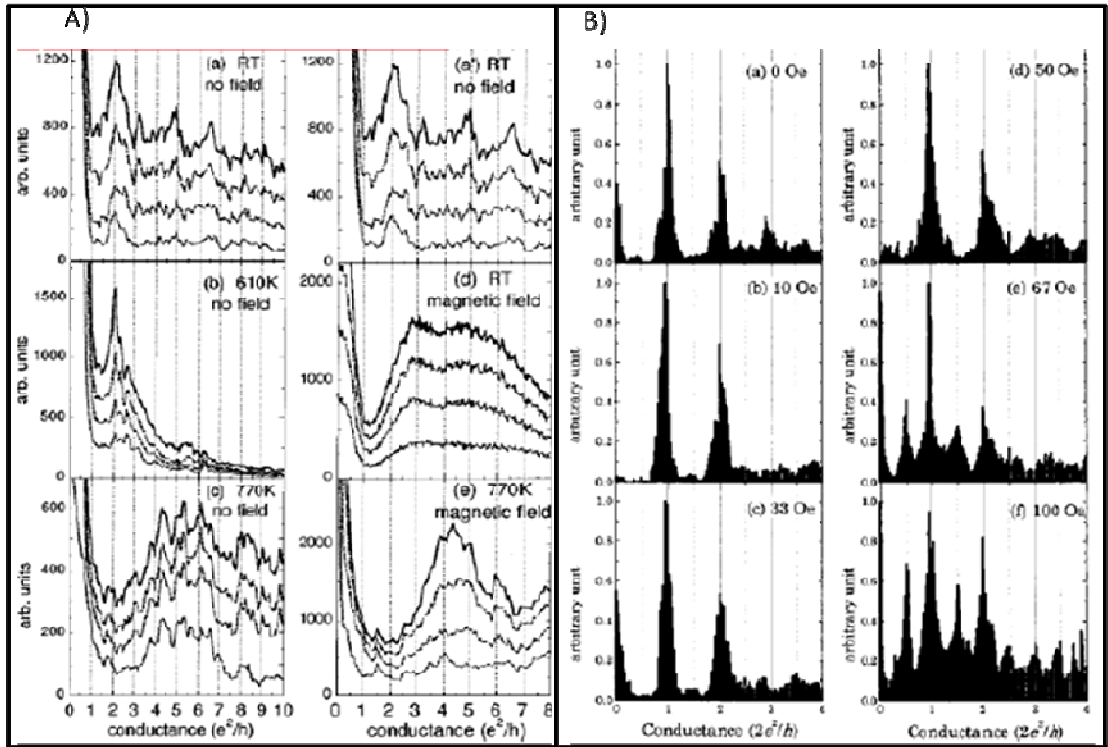


Figura 29. Dependencia con el campo magnético del histograma de conductancia del níquel. El panel de la izquierda (A) estudia la evolución de  $H(G)$  cuando la temperatura supera la temperatura de Curie del material. El histograma se construye con 400 curvas, pero se muestra el efecto acumulativo comenzando con 40 curvas (Oshima 1998). En el panel de la derecha (B) se estudia la aparición de picos en valores fraccionarios del cuanto de la conductancia  $G_0$ , pero el histograma es construido sólo con 20 curvas (Ono 1999).

En estos histogramas se pueden observar dos comportamientos claramente distintos. En el panel de la izquierda se muestra cómo cambia la forma del histograma al superar la temperatura de Curie con y sin campo magnético

aplicado. Nosotros estamos interesados en el histograma dibujado dos veces en la parte superior del panel de la figura 29A, pues tiene gran similitud con el obtenido por Díaz y colaboradores (2006). El panel mostrado en la figura 29B muestra la aparición de picos en valores fraccionarios de cuanto de la conductancia al aplicar un campo magnético. Nuestra simulación no se puede enfrentar con el problema adicional que introduce la presencia del magnetismo, mas sin embargo podemos percatarnos al observar el histograma de nanohilos tipo A y C, estirados en la orientación [111] (figuras 18 y 19), que el pico en  $S_m=1$  existe, siendo el máximo general, y que el resto de picos es menor en altura. En principio esto se observa en los tres últimos histogramas obtenidos sin aplicar campo magnético y a una temperatura de 300 K. Sin embargo, estas similitudes son meras conjeturas ya que nos encontramos en el caso del níquel con un material no monovalente y por lo tanto configuraciones que aportan su peso en el pico  $S_m=1$ , pueden ser parte de los picos en conductancia que se observan tanto en  $1G_0$  como en  $2G_0$ .

Hemos probado en este capítulo que los histogramas tanto de conductancia como de sección mínima, son un método estándar en el estudio de rupturas de uniones metálicas, y que en ambos casos existen limitaciones a la hora de entender los resultados y conectarlos entre sí. En el desarrollo de los siguientes capítulos estableceremos algunos métodos por medio de los cuales se estudian y analizan las curvas o trazas de conductancia, y a su vez los histogramas. Algunas de estas técnicas pueden ser aplicadas no sólo a los resultados obtenidos de la simulación, sino también a los experimentales.

## Capítulo 5

### 5.1.- LA FORMACIÓN DE MONÓMEROS Y DÍMEROS DURANTE LA RUPTURA DE NANOCONTACTOS

Los histogramas de sección mínima arrojan luz sobre algunas de las propiedades mecánicas y electrónicas que se pueden observar en los experimentos de ruptura de uniones metálicas. Sin embargo, ¿cómo interpretamos los resultados?, ¿qué representan los picos del histograma de sección? Las respuestas a estas preguntas van a ser desarrolladas en los siguientes capítulos.

El histograma de conductancia o de sección puede analizarse desde diversas perspectivas: por una lado una visión más enfocada a resolver los tres primeros picos que aparecen con una clara estructura de máximos locales, por otro lado se puede intentar analizar el pico que aparece en torno a sección cinco ( $S_m \sim 5$ ) y finalmente podemos enfocarnos en estudiar la regularidad de picos por encima de sección 5 ( $S_m > 5$ ). El primer rango de valores de la sección mínima al que prestaremos atención es el que corresponde a la estructura de los primeros picos. En el presente capítulo ahondaremos en los modelos que pudiesen explicar la tendencia de aparición de estos picos, e intentar estimar los valores de conductancia asociados con los mismos.

En principio, el primer pico ubicado en  $S_m \sim 1$  está asociado a la aparición de cadenas monoatómicas de diferente longitud, desde aquellas formadas por un único átomo hasta los arreglos unidimensionales de varios átomos. Es evidente que la altura del pico  $H(S_m \sim 1)$  depende de la estabilidad de estas cadenas. Este fenómeno ha sido observado experimentalmente por diferentes grupos (Yanson 1998; Smit 2003; Kurio 2007) en histogramas de conductancia de oro y otros metales nobles (Smit 2004), en los que el pico en  $G=G_0$  es mayor que cualquier otro, interpretándose en el caso de metales monovalentes que el dicho pico indica la formación de cadenas monoatómicas. En el caso de los tres elementos que hemos analizado el pico  $S_m \sim 1$  es mayor para aquellos histogramas que simulan la ruptura con sección inicial [111]. Esto quiere decir, al igual que los experimentos sobre metales monovalentes, que se formarían cadenas cuya longitud podría ser mayor o menor según sea el caso del elemento en estudio. Sin embargo, la longitud de estas cadenas también podría depender de otros parámetros como la temperatura, velocidad de separación entre los soportes congelados, etc.

En cuanto a la relación entre la sección mínima del cuello y el transporte electrónico a través del mismo, existen diversos trabajos donde se realizan aproximaciones para ligar los resultados del histograma de sección con el coeficiente de transporte de la estructura (Hasmy 2005; Untiedt 2007). Los resultados indican que el valor del histograma en torno a  $S_m \sim 1$  se origina por la contribución de diferentes configuraciones geométricas de sección similar, pero que pueden tener diferente peso en términos de conductancia. En particular, para

el caso del aluminio (Hasmy 2005) las contribuciones más importantes al pico  $S_m \sim 1$  provenían de las estructuras denominadas monómeros y dímeros, que presentaban valores de la conducción bien diferenciados.

Un monómero se forma cuando la unión entre los dos extremos del nanocontacto se realiza por medio de un solo átomo. Este monómero también se puede denominar una configuración del tipo  $m-1-n$ , donde  $m$  y  $n$  son el número de primeros vecinos del átomo que hace de conexión a cada lado de dicho átomo. Un dímero, o configuración  $m-1-1-n$ , se forma cuando la unión entre los dos lados del nanocontacto posee una cadena de dos átomos. Siguiendo el mismo razonamiento se pueden definir trímeros, etc. Estas estructuras contribuyen al histograma de sección mínima en el pico ubicado en  $S_m \sim 1$ . Sin embargo la contribución de estas estructuras al histograma de conductancia puede corresponder a diferentes valores de la conductancia, como ocurre; por ejemplo en aluminio y níquel (Calvo 2009; Medina 2003; Yanson 2008, Untiedt 2007). En el caso del aluminio (Hasmy 2005) el monómero proporciona valores de conductancia que contribuyen a formar el pico ubicado en  $G=2G_0$ , mientras que el dímero presenta una contribución directa al pico situado en  $G=G_0$ , por lo que, en consecuencia, no establecer una relación directa entre sección y transporte, es generalmente discutible. Por el contrario, en el caso de metales monovalentes, el valor esperado de la conductancia es cercano a  $G=G_0$  para todas las cadenas monoatómicas que se formen (monómeros, dímeros, trímeros) por lo que no existen tantos problemas al establecer la relación entre sección y conductancia.

Para dar una visión cercana al problema, es necesario realizar un estudio estadístico del tipo de uniones que se forman y contribuyen al histograma de sección en  $S_m \sim 1$ . Para ello hay que distinguir no sólo la sección mínima, sino también si la unión se forma por un dímero o un monómero. Este tipo de estudios teóricos se pueden realizar con un esfuerzo relativamente pequeño ya que la simulación mediante Dinámica Molecular proporciona acceso directo a la geometría del nanocontacto en cada instante de tiempo, mientras que experimentalmente sólo se suele tener acceso al valor de la conductancia haciendo difícil saber qué tipo de configuración es la que origina dicha conductancia.

Aunque se pueden hacer diferentes tipos de análisis, únicamente nos limitaremos a la realizar la estadística de monómeros y dímeros, para tener una forma de reinterpretar los resultados obtenidos para secciones pequeñas. Las estructuras que se analizan en este trabajo son típicamente como las mostradas en la figura 30, donde se puede apreciar la configuración de un monómero, de un dímero y de otras estructuras que también tienen peso en el pico ubicado en  $S_m \sim 1$ , y que aquí denominados genéricamente como “otras”. Estas últimas estructuras corresponden, por ejemplo, a cadenas de tipo zig-zag en las que el número de enlaces en la región del contacto es claramente diferente del observado en monómeros y dímeros.



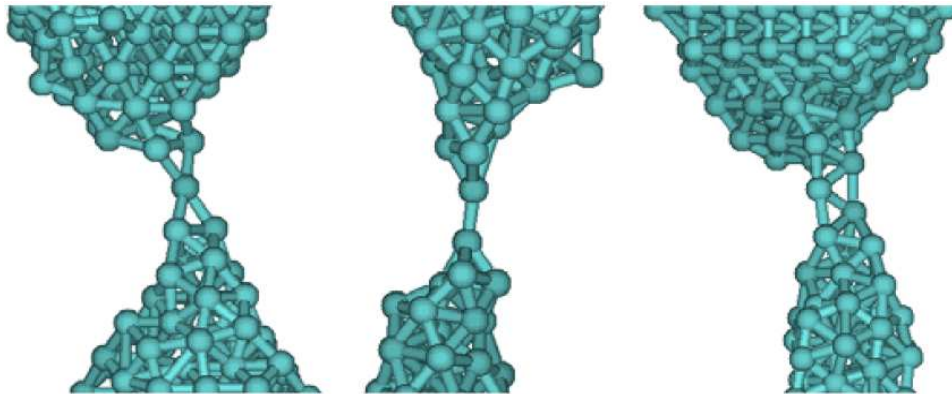


Figura 30. Estructuras con sección mínima  $S_m \sim 1$  representando distintas configuraciones: monómeros (izquierda), dímeros (centro) y “otras” (derecha). Estas estructuras se obtuvieron durante la simulación de la ruptura de cuellos de níquel a 4 K, cuya orientación inicial era la dirección [110] y con tamaño grande (tipo A) (García-Mochales 2008).

## 5.2.- ALGORITMO DE SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE MONÓMEROS Y DÍMEROS.

Antes de mostrar los resultados, proporcionaremos una breve explicación del método usado para establecer la estadística de monómeros y dímeros. La estructura denominada monómero, se caracteriza por un átomo colocado entre dos cúmulos de átomos, que pueden visualizarse como dos pirámides que comparten un vértice que es precisamente este átomo. El dímero es una estructura que podemos visualizar como dos pirámides cuyos vértices no son compartidos y están enlazados el uno con el otro. Finalmente la estructura aquí denominada “otros”, representa un grupo de configuraciones complejas que aunque contribuyen a la sección, escapan a la definición de monómero o dímero.

Las estructuras discutidas arriba han sido observadas en diferentes trabajos, y estudiadas por medio de diferentes aproximaciones teóricas (Bahn 2001;

Untiedt 2007). Las estructuras complejas (denominadas “otras”), suelen corresponder con estados transitorios de configuraciones que pasan abruptamente de  $S_m \sim 2$  a  $S_m \sim 0$ , y que no logran formar cadenas monoatómicas sencillas. Ahora bien, los monómeros y dímeros no pueden diferenciarse en cuanto a sección transversal, tal y como se determina dicha sección con los algoritmos utilizados y descritos en capítulos anteriores, por lo tanto es necesario buscar una manera de identificar estas estructuras.

Existen distintos procedimientos para identificar este tipo de estructuras, monómero y dímero, pero el que aquí se ha elegido está inspirado en el trabajo de Herrmann y Stanley (1984a; 1984b), donde se estudia la estructura interna de un “cluster”, para conocer el umbral de percolación. Es decir, se interpreta la estructura del nanocontacto, como una red de nodos (los átomos) conectados entre sí mediante “enlaces”. Una simple generalización de este algoritmo nos ha servido para resolver nuestro problema en cuestión. Si un átomo es parte de una estructura tipo monómero o dímero, al quitarlo del nanocontacto suprimiría la conexión entre ambos lados de nanoalambre, dejando dos subredes inconexas. A este objeto se le conoce como “*link*”, o enlace en la teoría de percolación. En el caso de nanocontactos, dos átomos son identificados como vecinos si la distancia que los separa es menor que una distancia predefinida, que aquí denominamos “distancia de conducción” y está relacionada con el tamaño de los orbitales que contribuyen a la conducción en el sistema. En nuestro estudio esta distancia toma un valor entre las distancias a primeros vecinos y segundos vecinos de una estructura FCC.

Los pasos generales del algoritmo utilizado son:

- 1) Se seleccionan dos átomos, cada uno perteneciente a una de las dos capas congeladas de los extremos. Dichos átomos son tomados como referencia y denominados átomos  $a$  y  $b$ .
- 2) El átomo  $a$  se etiqueta como “1”, mientras todos sus vecinos (dentro de la distancia de conducción) son etiquetados como “2”. Luego todos los vecinos de cada uno de los átomos “2” son etiquetados como “3”, excepto los que ya tengan asignada alguna etiqueta. Este proceso se repite hasta llegar al átomo  $b$ , que quedará etiquetado como “ $n$ ”.
- 3) Ahora se procede a la inversa y partiendo del átomo  $b$ , se vuelven a etiquetar todos los átomos, hasta llegar al átomo  $a$ . El átomo  $b$  etiquetado como “ $n$ ” y todos sus vecinos, cuya etiqueta debe ser estrictamente menor que  $n$  (número en el primer proceso de etiquetado de  $b$ ), son separados en un nuevo objeto. Este objeto se construye sumando los vecinos con la etiqueta “ $n-2$ ” de los átomos con la etiqueta “ $n-1$ ”, adicionados hasta llegar al átomo  $a$ . Este objeto contiene todos los caminos mínimos entre  $a$  y  $b$ , y por lo tanto están dentro, los monómeros y dímeros.
- 4) Para obtener los monómeros y dímeros se elimina un átomo del sistema y procedemos a volver a etiquetar desde  $a$  a  $b$ . Si no hay conexión entre la estructura, este átomo es un punto crítico que conecta los dos

extremos y debe formar parte del monómero o el dímero. Si sigue existiendo conexión se elige otro átomo y se repite el proceso.

- 5) Para distinguir entre monómero y dímero, se buscan los vecinos de los átomos que en el paso 4 cortan la conexión, y se procede a revisar la conectividad con  $a$  o  $b$ , volviendo a aplicar el etiquetado, si existen dos puntos etiquetados en una misma configuración que muestren no conexión hablamos de un dímero, si solo existe un punto se toma como monómero.

Se considera que dos átomos están en contacto cuando la distancia entre ellos es mayor que  $d_{cond} = 3\text{\AA}$  y se ha comprobado que utilizando distancias de conducción algo más pequeñas no se obtienen cambios. Con  $d_{cond}$  se determina el tipo de patrón seguido por el cuello al estirarse, analizando el peso estadístico de las estructuras tipo monómero, dímero o de mayor complejidad (denominadas “otras”) que ocurren antes de la ruptura completa, con relación a los parámetros de la simulación (orientación, temperatura y sección inicial). En las figuras que se presentan a continuación en las que se representan la fracción de monómeros, dímeros y estructuras complejas, el estudio se realiza utilizando todas las configuraciones que aparecen en el rango de  $0.25 < S_m < 1.75$ , es decir aquellas secciones que son las que contribuyen al pico ubicado en torno a  $S_m \sim 1$ .

*a) Fracción de monómeros y dímeros en níquel.*

La figura 31 muestra como la temperatura produce pequeños cambios en la distribución de los átomos al momento de la ruptura, cambiando la fracción entre estructuras tipo monómero, dímero o compleja. Se puede observar que los monómeros son de mayor probabilidad de ocurrencia, frente a los dímeros y estructuras complejas. La población de estructuras complejas decrece con la temperatura, efecto que se observa más acentuado en el caso de sección inicial grande (hilos tipos A).

Para la orientación [111], las estructuras tipo monómero y dímero, suman entre las dos el 80% siendo más probables que las estructuras complejas. Este comportamiento se mantiene en todo el rango de temperaturas, excepto cerca de la temperatura de fusión, donde en sección C siguen sumando el 80%, pero la cantidad de dímeros decrece y la de monómeros aumenta.

En la orientaciones [100] y [110], la fracción de estructuras complejas aumenta llegando a un 30 – 40 %, lo que hace que los monómeros y dímeros sólo sumen un 60%. Además las fracciones de estructuras cambian con la temperatura, es decir, que la población depende tanto de la temperatura como de la sección inicial.

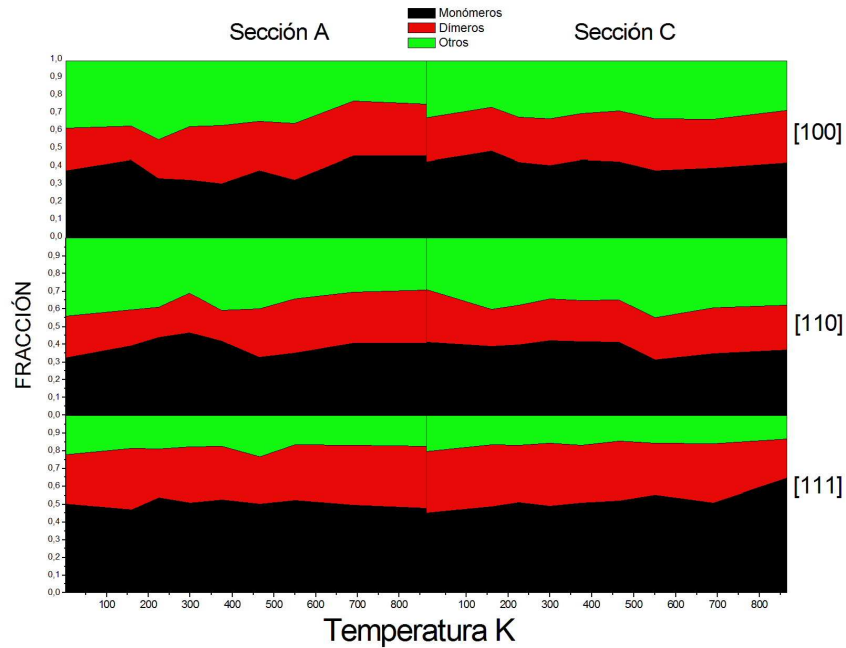


Figura 31. Fracción de monómeros (área negra), dímeros (área roja) y otro tipo de estructuras (área verde), obtenidas para 300 rupturas individuales de nanoalambres de níquel. Se muestra a la derecha la orientación. La columna de la izquierda (derecha) muestra los resultados correspondientes a la sección inicial A (C).

*b) Fracción de monómeros y dímeros en aluminio.*

En aluminio el número de dímeros presentes es mayor que el de monómeros para todos los casos analizados. La frecuencia en aparición de estas pequeñas cadenas monoatómicas se observa en el histograma de sección mínima en el pico  $S_m \sim I$ , cuyo máximo está presente en todas las orientaciones, secciones iniciales y temperaturas estudiadas (ver figuras 20 y 21). Las estructuras complejas son las más frecuentes llegando al 50 – 60 %. Se produce una variación de la estadística de estas estructuras con la temperatura y la orientación, mas no es muy distinto el comportamiento para las dos secciones estudiadas.

La fracción de estructuras complejas aumenta abruptamente para la orientación [100] a la temperatura de 200 K, tanto sección A como C. La diferencia más notable es que la fracción de monómeros en la sección C es uniforme decreciendo a medida que aumenta la temperatura, mientras en sección A, este comportamiento no es uniforme. Para la orientación [110] la fracción conjunta de monómeros y dímeros, baja hasta un 30 %, por encima de 200 K, para ambas secciones iniciales. Las variaciones de la fracción de dímeros y estructuras complejas, con respecto a la temperatura, no son tan uniformes como en [111] o [100]. La fracción de monómeros más pequeña, que toma un valor entre 20- 10 %, se presenta especialmente por encima de los 350 K. Para la orientación [111], la variación de las fracciones de las tres estructuras con respecto a la temperatura es uniforme, disminuyendo la cantidad de monómeros y dímeros observados conforme aumenta la temperatura.

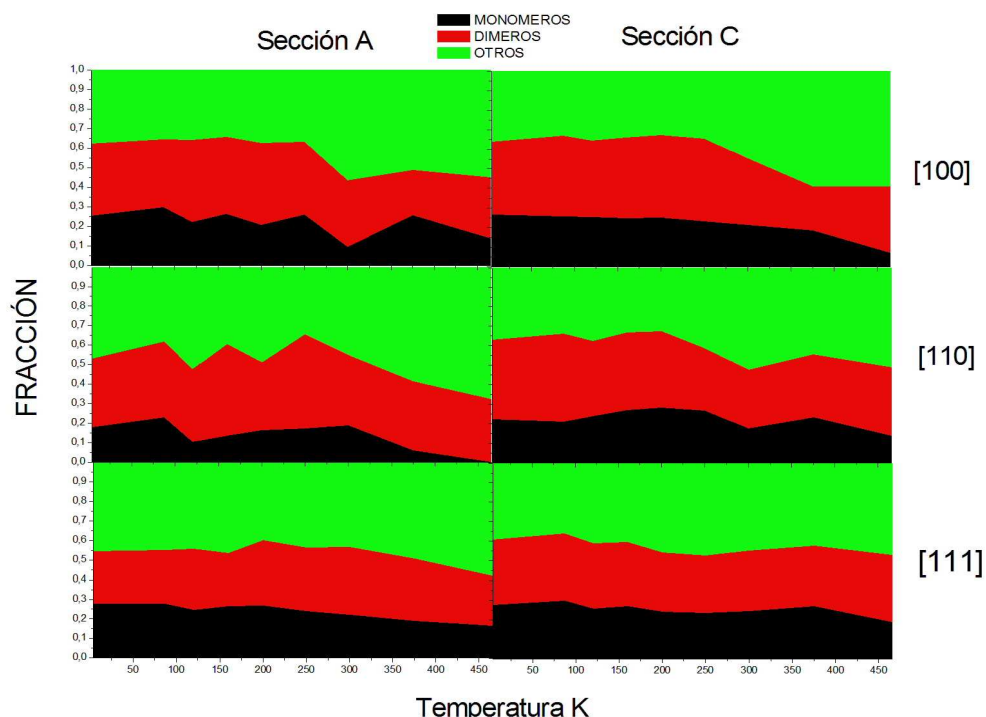


Figura 32. Fracción de monómeros (área negra), dímeros (área roja) y otro tipo de estructuras (área verde), obtenidas para 300 rupturas individuales de nanoalambres de aluminio. Se muestra a la derecha la orientación. La columna de la izquierda (derecha) muestra los resultados correspondientes a la sección inicial A (C).

*c) Fracción de monómeros y dímeros en cobre.*

Para el cobre el número de monómeros y dímeros varía considerablemente con la temperatura, la orientación y la sección inicial. Sin embargo, la fracción de monómeros es mucho mayor que la fracción conjunta de dímeros y la de estructuras complejas en todo el rango de temperaturas (excepto para  $T > 200$  K [110] tamaño A). Esto quiere decir, que no se forman muchas cadenas monoatómicas largas. En casi todo el rango estudiado la fracción de estructuras complejas es menor al 15 %, con alguna excepción.



La población de dímeros permanece constante para la orientación [100], manteniéndose alrededor del 30 % para toda la temperatura y sección inicial. La fracción de monómeros disminuye conforme aumenta la temperatura, pasando de un 50 % a un 10%, para contactos con sección inicial pequeña (tipo C).

En la dirección [110], el comportamiento cambia totalmente en referencia a la sección en estudio. Para nanohilos con sección inicial grande (tipo A), las estructuras complejas tienen una fracción mayor al 50%; sin embargo para 4 K, la fracción conjunta de monómeros y dímeros suma aproximadamente el 85 % de las estructuras observadas, pasando a un 40 – 50 % cuando la temperatura pasa por encima de los 100 K. Cuando la temperatura aumenta también lo hace la cantidad de dímeros y se observa la disminución de la fracción de monómeros y estructuras complejas.

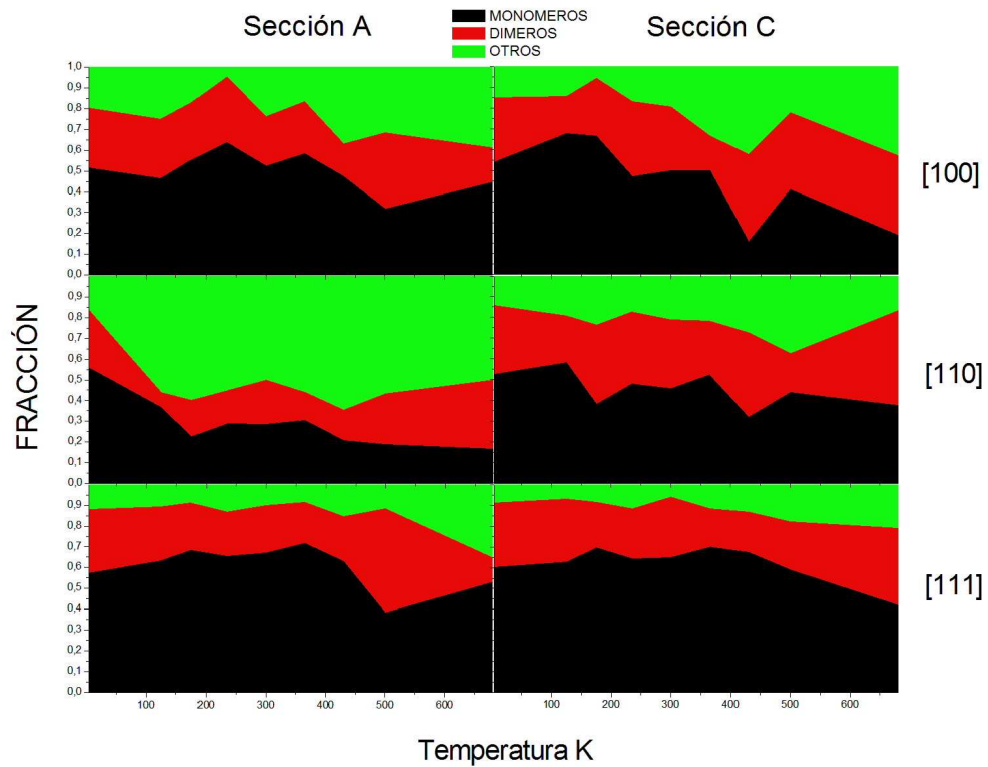


Figura 33. Fracción de monómeros (área negra), dímeros (área roja) y otro tipo de estructuras (área verde), obtenidas para 300 rupturas individuales de nanoalambres de cobre. Se muestra a la derecha la orientación. La columna de la izquierda (derecha) muestra los resultados correspondientes a la sección inicial A (C).

En la dirección [111] los monómeros representan más del 50 % de las estructuras observadas, decreciendo conforme aumenta la temperatura. El comportamiento es similar en las dos secciones, solo que para la temperatura más alta estudiada en el caso de la sección tipo A, el número de monómeros aumenta. En cuanto a la población de dímeros, ésta se mantiene en todo el rango de temperaturas, disminuyendo en nanohilos de sección A cuando la temperatura pasa de los 500 K. Estos efectos muestran claramente, que sería difícil observar cadenas monoatómicas de gran longitud en cobre, ya que la población de dímeros es baja, y disminuye en algunos casos con la temperatura. Las estructuras

complejas sólo representan una fracción del 15 % del total, de esta manera se comprueba la afirmación que se propuso desde la obtención de los histogramas de sección mínima, y es que los picos en  $S_m \sim 1$  se presentan más en la orientación [111] en Cobre, desapareciendo para el resto de orientaciones estudiadas.

### **5.3.- EL ENTORNO DE LOS MONÓMEROS Y DE LOS DÍMEROS**

Con la finalidad de lograr un mejor entendimiento de las propiedades de transporte del nanocuello, es necesario saber que aunque la sección transversal del nanocontacto rige el transporte a través del mismo, también se sabe que el entorno local del monómero juega un papel importante en la conducción del nanoalambre (Pauly 2006; Hasmy 2005). Muchos estudios de primeros principios, realizan el análisis del transporte de nanocuellos terminados en monómeros, o dímeros, partiendo de una estructura simétrica y uniforme (Sirvent 1996; Jacob 2005), sin que haya evidencias sobre la configuración real del entorno de dichos monómeros y dímeros. El transporte electrónico a través de un nanocable depende además de otros factores, entre los cuales está el desorden en el cuello (defectos, vacancias, impurezas, dislocaciones, etc.). Estos efectos se deben tener también en cuenta para calcular la conductancia.

Al analizar las configuraciones de los átomos en el cuello que forman monómeros y dímeros, se visualiza que no siempre existe una distribución simétrica a ambos lados del monómero, lo que implica que los cálculos de

primeros principios se efectúan sobre configuraciones que no son representativas de todos los modos de ruptura. La información que suministra la dinámica molecular facilita la obtención de la distribución de vecinos, por medio de la cual se obtiene una forma de relacionar el pico observado en  $S_{m \sim 1}$  con los valores esperados de conductancia. El procedimiento para conocer el entorno del monómero o del dímero consiste en determinar el número de vecinos  $n$  y  $m$  ubicados a ambos lados de dicho monómero o dímero. Las configuraciones “locales” de dichos monómeros y dímeros se denotan “ $n-1-m$ ”, o “ $n-1-1-m$ ”, respectivamente, donde  $n$  y  $m$  pueden tomar cualquier valor.

*a) Nanocontactos de níquel*

La figura 34 presenta la probabilidad de encontrar para el níquel diferentes configuraciones alrededor del monómero o del dímero, teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, el tamaño de la sección inicial y la orientación de ruptura. Para evitar mostrar todos los datos que se han acumulado en miles de rupturas, se decidió mostrar sólo los resultados para dos temperaturas 4 K y 300 K. Las barras de la figura 34 muestran las probabilidades de aparición de las diversas configuraciones con la estructura  $m/n$ , que es una etiqueta equivalente a la  $m-1-n$  para el monómero, y a la  $m-1-1-n$  para el caso del dímero.

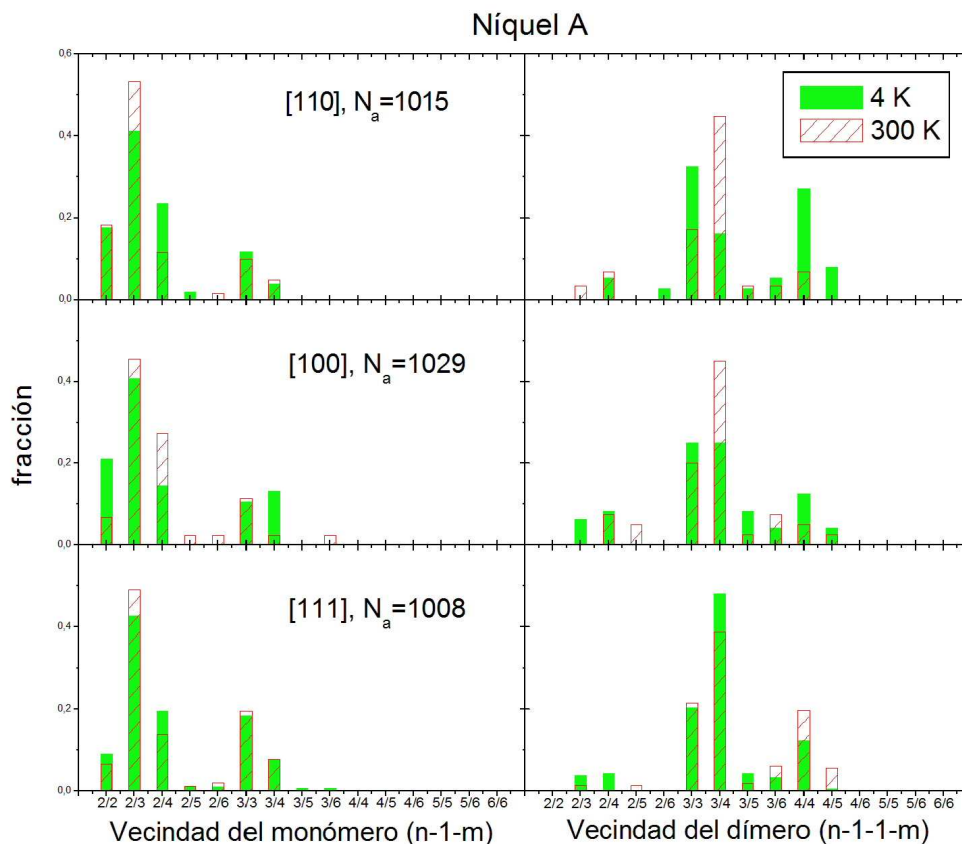


Figura 34. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de níquel de sección inicial grande (tipo “A”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “ $n/m$ ” representan las configuraciones “ $n-1-m$ ” y “ $n-1-1-m$ ” en monómeros y dímeros, respectivamente.

La altura de cada barra corresponde a la fracción de casos en los que se ha observado una configuración dada, de tal forma que se tiene una visión de cómo es el entorno local de la sección mínima cuando  $S_m \sim 1$ , es decir en el caso de que sea un monómero o dímero. En nuestro estudio no se han analizado los entornos de las estructura complejas (aquellas etiquetadas como “otras”). La importancia de este análisis radica en su utilidad para poder identificar que configuraciones son las que tienen más peso estadístico y en las que se pueden realizar posteriores

estudio *ab initio*. Estos resultados pueden poner en cuestión la forma en la que se han abordado algunos estudios *ab initio* sobre transporte en sistemas de cadenas monoatómicas, donde únicamente se tienen en cuenta configuraciones simétricas del tipo n/n para realizar estos complejos cálculos (Sullivan 2005). Este tipo de estructura simétrica facilita los cálculos pero en este trabajo se demuestra que este tipo de configuración no es la más favorable *a priori*, ya que con nuestras simulaciones se establecen diferentes configuraciones de mayor probabilidad para la estructura monómero y dímero.

La distribución de vecinos se presenta con mayor probabilidad en situaciones no simétricas. Por ejemplo en nanocontactos de níquel con sección inicial de tamaño grande (tipo “A”), la ordenación más probable es la 3-1-2, para monómeros, en todas las orientaciones, y temperaturas aquí mostradas. Para dímeros de níquel formados a 300 K, la configuración más probable mostrada por nuestra simulación es 3-1-1-4, para todas las orientaciones. Sin embargo a 4 K, las configuraciones más favorables son dependientes de la orientación de ruptura: para la dirección [100] las configuraciones más probables son 3-1-1-3 y 3-1-1-4, para la dirección [110] únicamente la 3-1-1-3, y para la dirección [111] tenemos como más probable la configuración asimétrica 3-1-1-4. Las demás estructuras son mucho menos probables.

Para los nanohilos de níquel de sección inicial pequeña (tipo “C”), se pueden observar algunos cambios en la distribución del entorno (figura 35). Para los monómeros tenemos una estructura de máximos similar a la vista en el caso de

nanohilos tipo “A”, aunque los pesos de cada configuración toman valores ligeramente diferentes. De nuestras observaciones se deduce que se mantiene la mayor probabilidad de encontrar monómeros con la configuración 3-1-2, y todas las demás configuraciones presentan mucha menor probabilidad. Para el dímero el cambio es más visible, y comienza a darse un aumento de la probabilidad de encontrar un entorno simétrico de tipo 3-1-1-3, sobre la de encontrar la configuración 3-1-1-4, que era el máximo en todas las orientaciones. Esta observación indica que existe una diferencia que depende del tamaño inicial del cuello. Aunque existen diferencias para las tres caras, la diversidad de entornos sigue siendo similar a la observada para nanohilos de tamaño A. Los cambios más fuertes se observan con respecto a la temperatura.

Para el caso de níquel podemos comparar con el análisis realizado por Sirvent y col. de 1996 (Sirvent 1996), donde se proponen estructuras de monómeros y dímeros simétricos, del tipo 3-1-3, 4-1-4 ó 4-1-1-4. Estas estructuras son modelos para medidas de conductancia experimental. Aunque los arreglos de átomos propuesto por estos autores son rígidos, pueden explicar parte de los “plateaus” para los primeros 2 cuantos de conductancia. Nuestra simulación muestra que la probabilidad de entornos simétricos cambia con el material y la orientación del estiramiento. Al estudiar el transporte de estructuras tipo monómero o dímero se deben tomar en cuenta las asimetrías obtenidas por nuestra simulación.

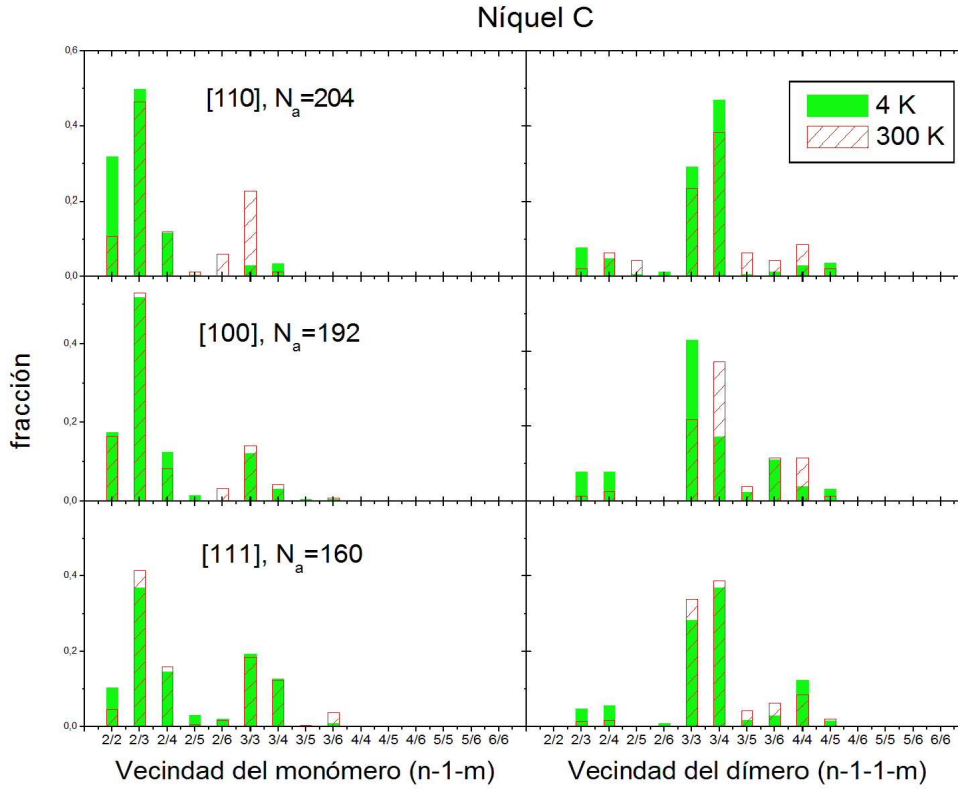


Figura 35. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de níquel de sección inicial pequeña (tipo “C”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “ $n/m$ ” representan las configuraciones “ $n-1-m$ ” y “ $n-1-1-m$ ” en monómeros y dímeros, respectivamente.

#### *b) Nanocontactos de aluminio*

En aluminio la distribución de átomos en la vecindad de un monómero o un dímero se presenta en la figura 36. La configuración de tipo monómero que muestra la mayor probabilidad es del tipo 2-1-3, seguido muy de cerca por la configuración simétrica 2-1-2; existen otros entornos pero son inferiores al 50% de la altura de las ya citadas. El comportamiento se mantiene para las dos temperaturas mostradas y para todas las orientaciones que hemos tenido en cuenta.



En los dímeros existen dos máximos de probabilidad muy cercanos que corresponden a las configuraciones 2-1-1-3 y 2-1-1-4, seguidas de la configuración 3-1-1-4. En este caso se observa que la distribución de porcentajes de las distintas configuraciones es más ancha que la mostrada para monómeros. Además estas distribuciones son también más anchas que todas las mostradas anteriormente para el caso del níquel, llegando a mostrar configuraciones tan anómalas la 5-1-1-6 en la orientación [100], a una temperatura de 4 K. Hemos encontrado que para las tres orientaciones el comportamiento es similar.

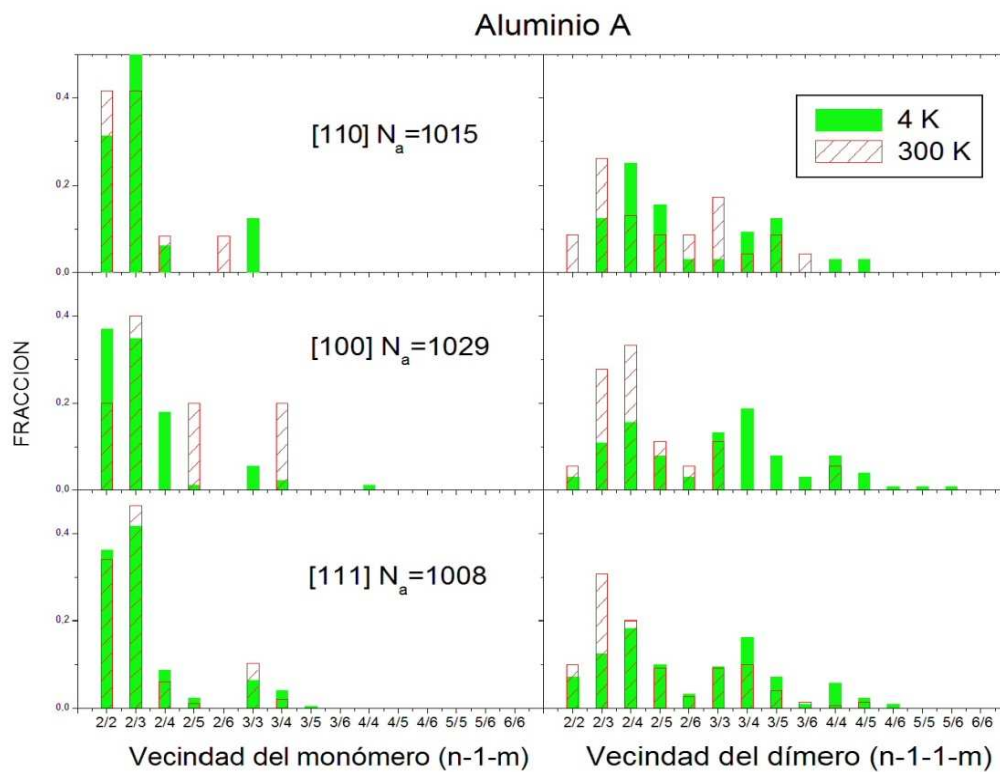


Figura 36. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de aluminio de sección inicial grande (tipo “A”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “ $n/m$ ” representan las configuraciones “ $n-1-m$ ” y “ $n-1-1-m$ ” en monómeros y dímeros, respectivamente.

Para el caso de los nanohilos cuya sección inicial es de tipo C las vecindades observadas son similares a las observadas para los nanohilos tipo A. En este caso existe una mayor dispersión en las configuraciones posibles alrededor de un dímero que las que se observan alrededor de un monómero, llegándose, en el caso del monómero, sólo a mostrar vecindades que involucran un máximo de 3 ó 4 átomos. En el caso de los monómeros se observa como las configuraciones más estables son de la forma 2-1-2 ó 2-1-3 para todas las orientaciones y temperaturas, salvo en el caso de las rupturas efectuadas a bajas temperaturas en la dirección [110] en las que aparecen las configuraciones del tipo 2-1-4 con un cierto peso. Se observa también que el aumento de temperaturas favorece la aparición de aquellas configuraciones en las que los entornos del monómero están formados por el menor número de átomos posibles.

En el entorno de dímeros todo cambia y no se puede definir de manera clara un único máximo, y existe una gran dispersión de probabilidades. Al igual que se ha visto anteriormente, el aumento de la temperatura favorece que los entornos formados por pocos átomos sean más frecuentes. Esto quiere decir que a medida que aumenta la temperatura el entorno del dímero tiene menos átomos y que la forma del nanocontacto es más suave, menos abrupta. Si nos fijamos en el caso de las rupturas que tienen lugar para estiramientos a lo largo de la dirección [111] encontramos que las configuraciones 2-1-1-3, 2-1-1-4, 3-1-1-3, y 3-1-1-4 son las que presentan mayor probabilidad de aparición. Esto significa que estos cuatro entornos deben ser tenidos en cuenta (con sus pesos respectivos) en

cualquier cálculo cuántico de la conductancia. Sin embargo, los cálculos convencionales se limitan a situaciones más simétricas, del tipo 3-1-1-3 ó 4-1-1-4, que representan sólo una parte pequeña de todas las situaciones que se están dando en realidad.

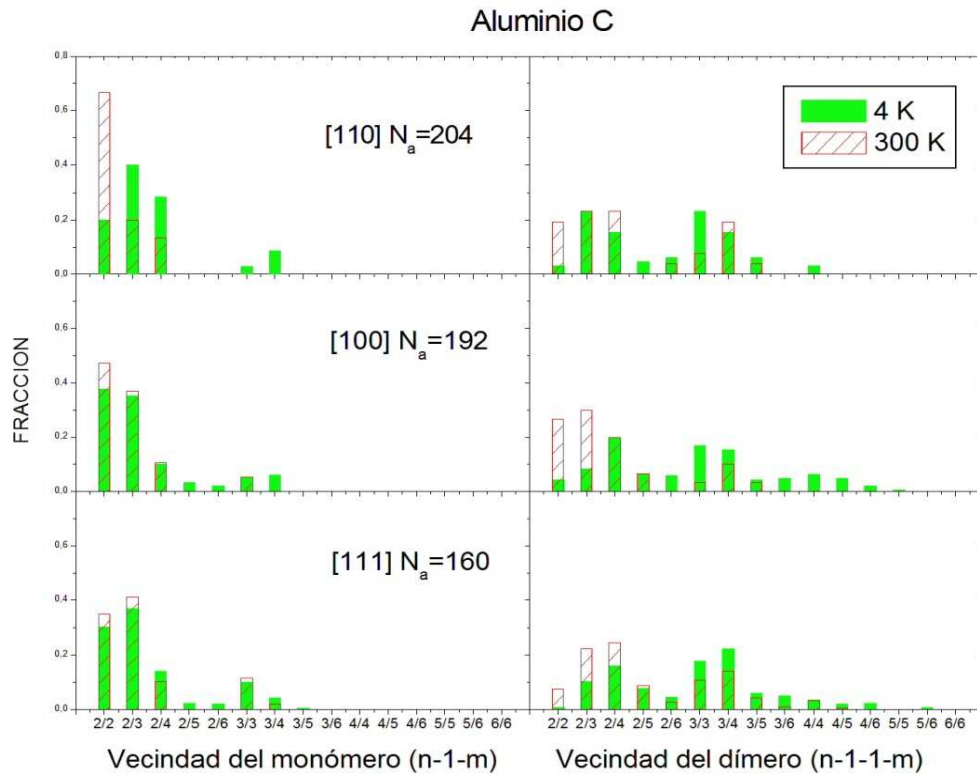


Figura 37. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de aluminio de sección inicial pequeña (tipo “C”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “n/m” representan las configuraciones “n-1-m” y “n-1-1-m” en monómeros y dímeros, respectivamente.

### c) Nanocontactos de cobre

En cobre se da una situación que se viene observando desde la presentación de los histogramas de sección mínima en capítulos anteriores: las cadenas o

estructuras con sección  $S_m \sim 1$  no son muy probables, la cantidad de monómeros es mucho mayor que la de dímeros a 300 K, y el entorno de los dímeros está constituido por un número más alto en sección. Esto es mientras para monómeros la distribución máxima de entornos es 2-1-3, para los dímeros son 3-1-1-5.

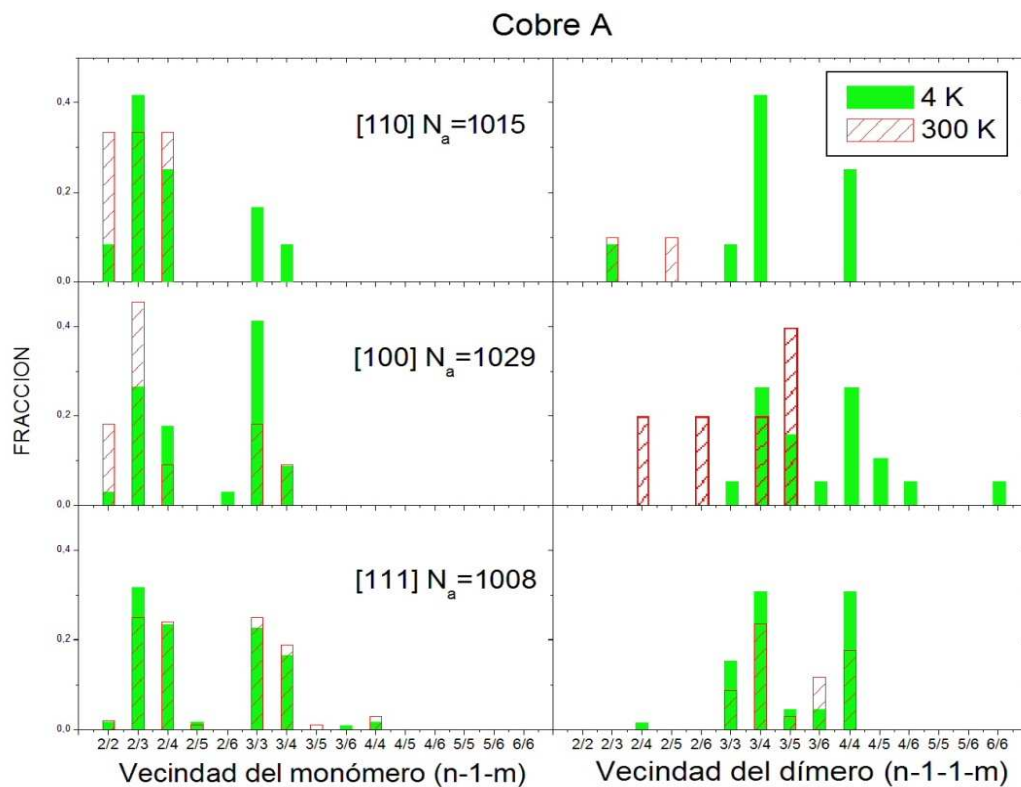


Figura 38. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de cobre de sección inicial grande (tipo “A”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “n/m” representan las configuraciones “n-1-m” y “n-1-1-m” en monómeros y dímeros, respectivamente.

Para los monómeros que aparecen cuando el nanohilo de cobre se rompe en la dirección [111] existen dos máximos de probabilidad que se dan para la configuración asimétrica 2-1-3 y para la configuración simétrica 3-1-3. Este

comportamiento es similar para las dos temperaturas estudiadas. En las orientaciones [110] y [100], la distribución de fracciones es bastante dependiente con la temperatura. Por ejemplo, en el caso [110], a bajas temperaturas aparecen, las configuraciones 2-1-2, 2-1-3 y 2-1-4, 3-1-3 y 3-1-4, siendo las 2-1-3 y la 2-1-4 las más probables. Sin embargo, las dos últimas configuraciones no se dan a 300 K y las tres restantes muestran la misma probabilidad. Este es un claro ejemplo de cómo el entorno del monómero puede cambiar con la temperatura, haciendo que los valores esperados de conductancia también manifiesten modificaciones.

Para los dímeros la configuración de la vecindad cambia de asimétrica (3-1-1-4), para las orientaciones [110] y [100], a simétrica (4-1-1-4) para la orientación [111]. En el caso del estiramiento en la dirección [110] no se observan muchos dímeros a 300 K en comparación a 4 K. Para la dirección [100] la distribución de barras entre 300 K y 4 K es muy diferente, llegando a observarse tanto situaciones en las que el entorno está formado por pocos átomos como el caso 2-1-1-4, o por muchos átomos, como el caso 6-1-1-6. Para nanohilos deformados a lo largo de la dirección [111] la distribución de probabilidades no cambia en cuanto a las configuraciones observables pero sí varían las probabilidades de dichas configuraciones. En este caso aparecen dos configuraciones, la 3-1-1-3 y la 4-1-1-4, con mayor probabilidad, haciendo que las estructuras que se visualizan tengan gran simetría.

Para aquellos nanohilos de cobre con sección inicial pequeña (tipo C), la distribución de fracciones muestra algunas diferencias en relación a la de hilos

gruesos (tipo A), apareciendo algunas nuevas configuraciones de entorno con el cambio de temperatura: por ejemplo, a 300 K aparecen las estructuras 2-1-5 y 2-1-6 para la dirección de ruptura [110], y a 4 K se evidencia las estructuras 4-1-5 y 4-1-6 en la dirección [100]. Las configuraciones de entorno más probables son de la forma 2-1-3 y 3-1-3, para las tres orientaciones y todas las temperaturas.

La fracción de dímeros muestra una gran dependencia tanto de la temperatura como de la orientación. Las configuraciones de máxima probabilidad son similares para las direcciones de ruptura [110] y [100], 3-1-1-4 y la 4-1-1-4, aunque la distribución de probabilidad es más ancha en [100] para las dos temperaturas, mostrando hasta diez configuraciones distinta de entornos posibles, frente a las seis que regularmente se observan. En el caso de la ruptura a lo largo de la dirección [111] la distribución se mueve hacia entornos que involucran un mayor número de átomos. Se observa también una gran dispersión de configuraciones, aunque existe una de ellas que es la de mayor peso en las dos temperaturas, que es la 4-1-1-4, volviendo a mostrar una configuración simétrica, como en los casos anteriores. Es interesante observar que la configuración que podría pensarse *a priori* como más evidente para las estructuras de tipo dímero, formadas cuando el hilo se rompe siguiendo la dirección [111], tendría la forma 3-1-1-3 debido a que dicha orientación debería favorecer la estructura de una cadena que se apoyase en dos estructuras triangulares, tan evidentes en las superficies [111]. Sin embargo, las simulaciones prácticamente descartan dicha configuración, lo que debe servir de reflexión para ser muy cautelosos a la hora de

establecer modelos estáticos sobre los que hacer cálculos *ab initio* con los que explicar los resultados experimentales de distribuciones de conductancia.

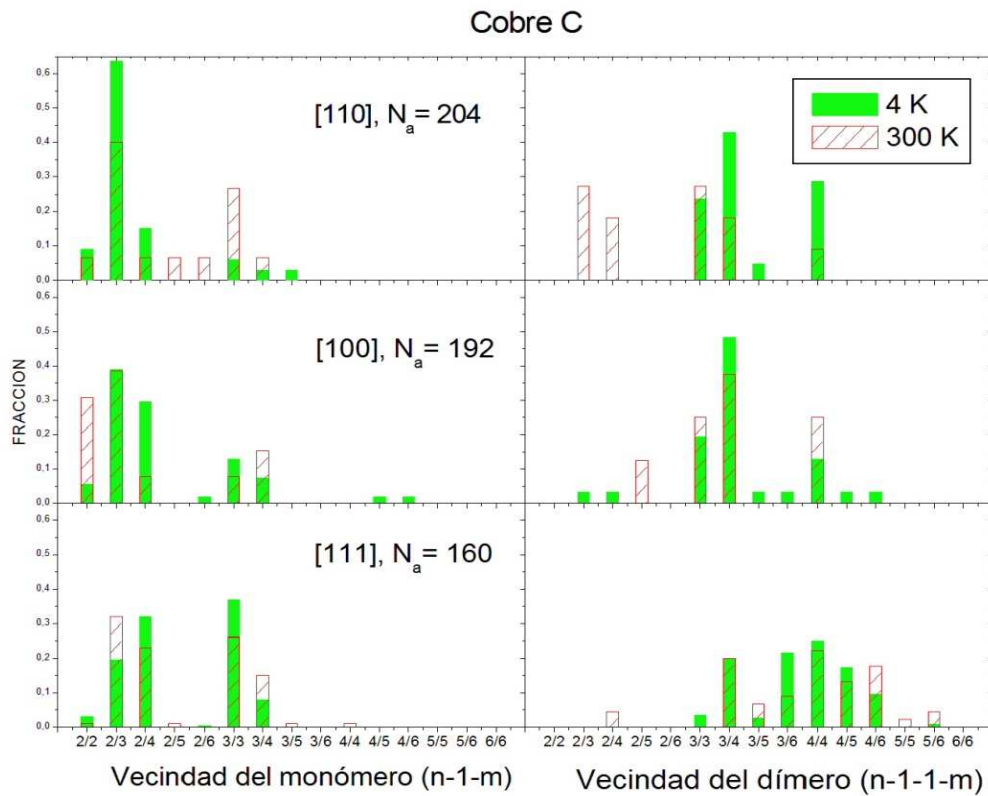


Figura 39. Vecindad o entorno local del monómero (columna izquierda) y dímero (columna derecha) formados durante la ruptura de nanocontactos de cobre de sección inicial pequeña (tipo “C”). Se muestran las probabilidades de las diferentes configuraciones para dos temperaturas, 4 K (verde) y 300 K (sombreado con rayas), y las tres orientaciones estudiadas. Las etiquetas mostradas en el eje de abscisas con la forma “ $n/m$ ” representan las configuraciones “ $n-1-m$ ” y “ $n-1-1-m$ ” en monómeros y dímeros, respectivamente.

#### 5.4.- EL ENTORNO NO LOCAL DE MONÓMEROS Y DÍMEROS

Anteriormente se ha mencionado que el transporte electrónico a través de una nanoestructura está condicionado por varios factores. Es evidente que la presencia de un monómero o de un dímero es una restricción bastante fuerte al

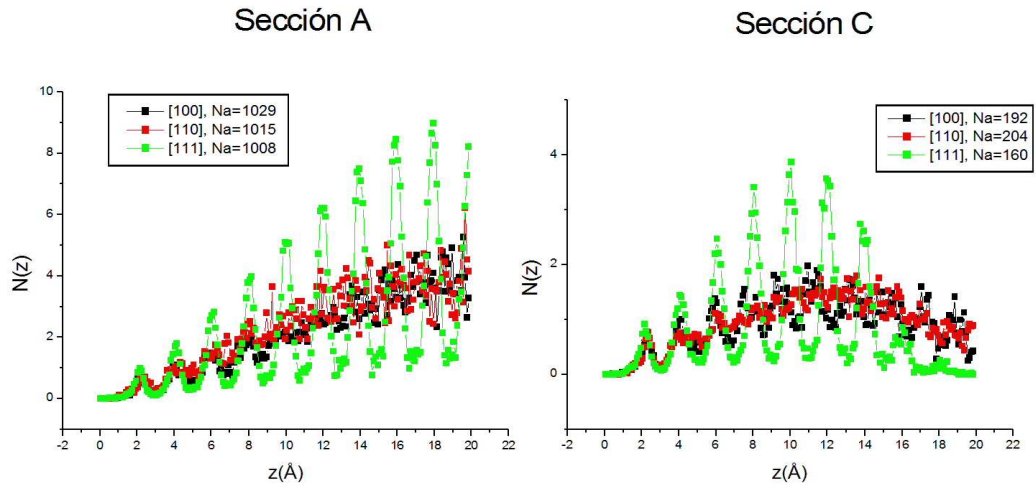
movimiento electrónico, ya que el elevado confinamiento geométrico determina que el transporte esté definido por un número muy pequeño de canales de conducción. Por otro lado, la forma concreta en la que estos monómeros y dímeros se enlazan con las estructuras vecinas que conforman los electrodos también es otro factor importante que ha sido abordado en la sección anterior. Finalmente el transporte a través de la nanoestructura desde un electrodo a otro también está condicionado por el paso de los electrones a través de defectos, dislocaciones, regiones desordenadas, etc., que estén presentes en regiones situadas entre la zona más estrecha del nanocuello y las zonas que ya se pueden considerar “de volumen”. En concreto la presencia de regiones con fuerte grado de desorden puede modificar considerablemente la forma de la distribución de conductancia, mostrando características propias de los regímenes difusivo o localizado del transporte cuántico (García-Mochales 1997; Angulo 1994). La observación de centenares de nanocuellos evolucionando bajo los efectos de las fuerzas de estiramiento ha permitido observar la aparición de dislocaciones y de regiones con cierto grado de desorden.

¿Cómo puede influenciar dicho desorden al transporte electrónico? Esta pregunta no es fácil de responder ya que la respuesta suele implicar costosos cálculos cuánticos de centenares de configuraciones diferentes. Sin embargo, nuestra metodología nos permite determinar el grado de desorden existente en el nanohilo, especialmente cuando nos encontramos en configuraciones de tipo monómero o dímero. En esta sección se describe lo que ocurre de forma



estadística con el entorno relativamente lejano de los monómeros y dímeros para diferentes orientaciones y temperaturas.

La figura 40 muestra el promedio, obtenido para níquel a 4K, del número de átomos situados a una distancia  $z$  del átomo que forma la estructura de tipo monómero. Se aprecia cómo cambia el ordenamiento de las capas o planos cristalinos que se localizan alrededor de dicho átomo. La ruptura en la orientación [111] produce una sucesión de planos ordenados de una manera periódica. Se ha determinado que la separación entre planos es muy cercana a la distancia entre planos [111], esto es  $d_{[111]} = 2.03 \text{ \AA}$ . El comportamiento es totalmente distinto para los hilos que son deformados en las direcciones [110] y [100], ya que la estructura periódica ahora se convierte en una nube de datos alrededor de una línea con la misma pendiente en los dos casos, observándose un comportamiento regular y periódico sólo para los dos primeros planos. El mismo análisis se realiza para las rupturas con sección inicial de tipo C. En este caso se observan los mismos efectos aunque la modulación de las curvas deja de ser lineal debido a los efectos de tamaño. En este caso se puede mencionar que se observa la aparición de estructuras regulares para los hilos que son deformados a lo largo de las direcciones [100] y [111], mientras que el desorden sigue siendo mucho mayor cuando el nanohilo se rompe en la dirección [110].



### Temperatura 4 K

Figura 40. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia  $z$  del átomo central de la estructura de tipo monómero que se forma durante los procesos de ruptura de nanohilos de níquel a  $T= 4K$  que son deformados a lo largo de la dirección [111] (cuadrados verdes), [110] (cuadrados rojos) y [100] (cuadrados negros). La gráfica de la izquierda corresponde a nanohilos de sección inicial grande (tipo A) mientras que la gráfica de la derecha corresponde a los de sección inicial pequeña (tipo C).

Tras observar la figura 40, y para seguir realizando el análisis, vamos a intentar evitar los efectos de tamaño que aparecen por el uso de hilos pequeños y nos enfocaremos en el estudio de las configuraciones no locales de los monómeros obtenidos a 4K a partir de nanocuellos con sección inicial grande (tipo A). En la figura 41 se presenta, para los tres elementos estudiados, el promedio del número de átomos a una distancia  $z$  del monómero formado a partir de nanohilos deformados a lo largo de la dirección [111]. En la gráfica se observa que los tres elementos siguen el mismo comportamiento periódico, pero con diferente periodicidad. Esta regularidad claramente está relacionada con la distribución de planos atómicos, y la separación entre los máximos está relacionada directamente con el parámetro de red de cada material. Debido a que el parámetro de red del

cobre y el níquel son muy cercanos (ver tabla 2), es de esperar que en la estructura FCC sus planos se distribuyan a la misma distancia, y esto se observa en el solapamiento de las curvas o puntos para estos dos elementos, efecto que no sucede en el aluminio, también de estructura FCC pero con un parámetro de red mayor. Esto hace concluir que el comportamiento periódico y regular de la distribución de átomos con  $z$ , es producto de la orientación en la cual se realiza el estiramiento. De esta forma la dirección [111] mantiene la presencia de planos cristalinos hasta los últimos momentos de la ruptura.

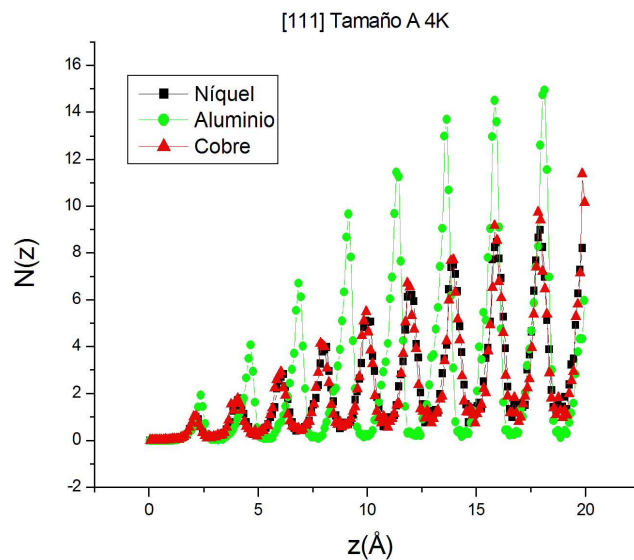


Figura 41. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia  $z$  del átomo central de la estructura de tipo monómero que se forma durante los procesos de ruptura de nanohilos de sección inicial grande (tipo A) de níquel (cuadrados negros), aluminio (círculos verdes) y cobre (triángulos rojos) que son deformados a  $T=4K$  a lo largo de la dirección [111].

Estudiamos ahora lo que ocurre con las rupturas que tienen lugar a lo largo de las otras orientaciones con el fin de realizar un análisis del desorden que se produce en el cuello. La figura 42 muestra la situación de gran desorden que se da

en el caso de la orientación [110] para los tres elementos estudiados. Se observa que la mayor dispersión de datos se presenta en el caso del aluminio. El níquel y cobre conservan la pendiente, pero el aluminio no conserva ni la forma de la curva ni la distribución de puntos. Este ordenamiento de átomos sin regularidad cristalina, podría explicar el surgimiento de estructuras distintas a las del volumen, como lo pueden ser las cadenas pentagonales. Es fácil ver, a partir de los histogramas de sección mínima, que la dirección de deformación que presenta menos probabilidad de ocurrencia de estructuras con sección  $S_m \sim 5$  es la [111], mientras que para las direcciones [110] y [100] la probabilidad de observación de estas secciones aumenta. Esto será discutido con más detalle en el capítulo 6.

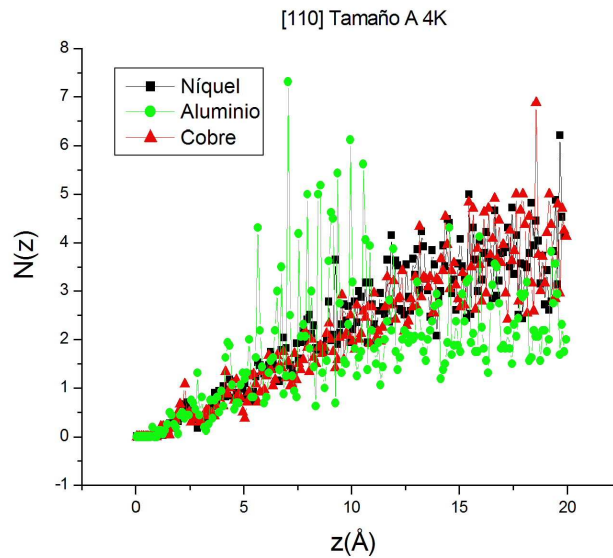


Figura 42. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia  $z$  del átomo central de la estructura de tipo monómero que se forma durante los procesos de ruptura de nanohilos de sección inicial grande (tipo A) de níquel (cuadrados negros), aluminio (triángulos verdes) y cobre (círculos rojos) que son deformados a  $T = 4K$  a lo largo de la dirección [110].

Para finalizar este estudio en las figuras 43 y 44 mostramos lo que ocurre para el aluminio y el cobre, respectivamente, de una manera similar al estudio efectuado anteriormente para el níquel. Se observa para el aluminio que las deformaciones a lo largo de las direcciones [100] y [111] tienen una periodicidad y ordenamiento que no se ve en la dirección [110]. En la figura 44 se muestra el caso del cobre, en el que la regularidad a larga distancia únicamente se observa para la orientación [111].

La observación del entorno de corto y largo alcance de los monómeros y dímeros nos ayuda a entender un poco más las estructuras que se producen en el cuello. Por ejemplo, la ruptura a lo largo de la orientación [111] produce estructuras de tipo monómero o dímero que poseen cierto grado de simetría, mientras que en las demás orientaciones la simetría no es muy frecuente. Esta falta de simetría podría traducirse experimentalmente, como un cambio en la forma de caída de conductancia, o de la secuencia de saltos en la curva de conductancia *versus* distancia de estiramiento (figura 1). De tal manera que se podría identificar la orientación de estiramiento. Otra consecuencia de nuestras observaciones es la presencia de gran desorden cuando la ruptura tiene lugar en ciertas orientaciones, lo que se puede traducir en una disminución de los valores esperados de la conductancia (Dreher 2005).

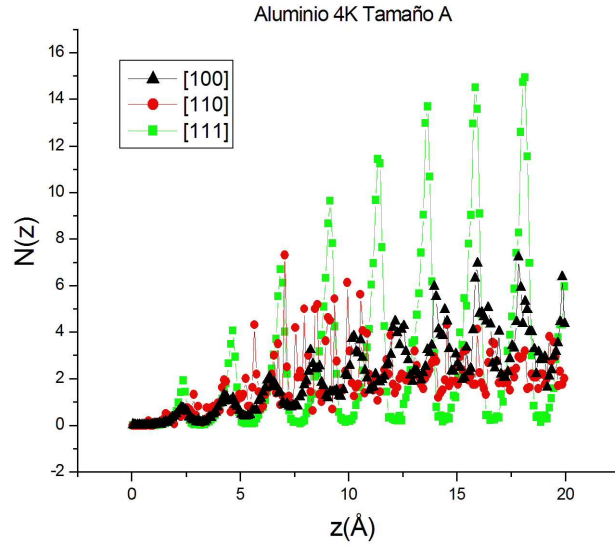


Figura 43. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia  $z$  del átomo central de la estructura de tipo monómero que se forma durante los procesos de ruptura de nanohilos de aluminio con sección inicial grande (tipo A), a  $T = 4\text{K}$ , que son deformados a lo largo de la dirección [111] (cuadrados verdes), [110] (círculos rojos) y [100] (triángulos verdes).

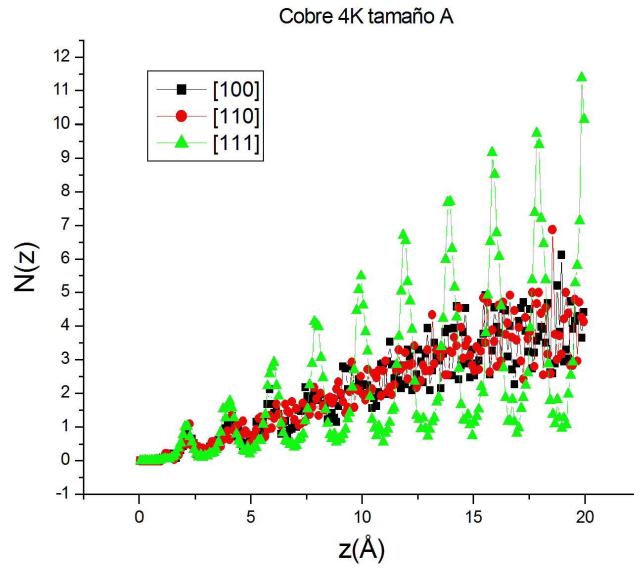


Figura 44. Promedio del número de átomos ( $\langle N(z) \rangle$ ) ubicados a una distancia  $z$  del átomo central de la estructura de tipo monómero que se forma durante los procesos de ruptura de nanohilos de aluminio con sección inicial grande (tipo A), a  $T = 4\text{K}$ , que son deformados a lo largo de la dirección [111] (triángulos verdes), [110] (círculos rojos) y [100] (cuadrados negros).

## Capítulo 6

En el capítulo anterior se realizó el análisis del pico o máximo presente en el histograma de sección mínima  $H(S_m)$  en  $S_m \sim 1$ , obteniendo para dicha sección la probabilidad de encontrar un monómero o un dímero como estructura del contacto en el nanocuello. Este análisis sólo se limitó a explicar las relaciones entre el histograma de sección y el de conductancia para valores pequeños de la conductancia. Sin embargo, si observamos los histogramas generados por la simulación en Dinámica Molecular (DM), se aprecia que todas las orientaciones presentan un pronunciado máximo (en algunas ocasiones máximo global), en la sección  $S_m \sim 5$ .

¿Qué representa este pico? ¿Qué características tiene? Para hacer un estudio de lo que ocurre en este caso concreto, en esta sección se hace uso de algunas herramientas de visualización y se ha efectuado el análisis de las fuerzas que intervienen en el nanocontacto durante su ruptura. Inspirados en el trabajo experimental de González y colaboradores de 2004 (González 2004), y en algunos modelos de cadenas estudiadas con métodos de primeros principios (Sen 2002), se buscaron las configuraciones que forman el pico  $S_m \sim 5$ , que en su mayoría son el producto de un arreglo de átomos en una morfología de tipo pentagonal. El presente capítulo está fundamentado en el análisis del origen y formación de estas estructuras.

## 6.1.- CADENAS PENTAGONALES

La aparición del pico en el histograma de sección mínima en torno a sección  $S_m \sim 5$  (ver figuras 15-21), se puede explicar a través de la presencia de estructuras tubulares muy estables. Estas estructuras, llamadas cadenas icosaédricas o pentagonales, surgen de un arreglo cuasi unidimensional de átomos (Peláez 2009), formado por una secuencia de icosaedros entrelazados uno dentro de otro en forma de cadena (ver figura 45).

Las cadenas icosaédricas forman entonces un arreglo de anillos pentagonales paralelos conectados entre sí mediante un átomo y con una rotación relativa de  $\pi/5$  entre dos anillos consecutivos, mostrando una secuencia del tipo -5-1-5-1-5- (ver figura 45). La secuencia atómica -5-1-5-1-5- posee simetría de orden cinco con respecto al eje de la cadena, no correspondiéndose con ninguna estructura cristalográfica. Las estructuras basadas en elementos icosaédricos son muy comunes en sistemas pequeños debido a la gran estabilidad y elevada coordinación que proporcionan dichos elementos (Bulienkov 2001).

La formación de este tipo de estructuras ha sido reportada con anterioridad por distintos grupos (Peláez 2009; García-Mochales 2008a, 2008b, 2008c; Kang 2002a, 2002b, 2003; Tosatti 2001; González 2004), sin embargo, no existe un estudio en profundidad sobre como crecer dichas estructuras de manera controlada y determinar las condiciones más favorables para aumentar la probabilidad de su ocurrencia. Con esta motivación, en esta sección se realiza un análisis de las



estructuras pentagonales que se forman durante los procesos de ruptura de nanohilos estudiando los cambios en la probabilidad de su ocurrencia debidos a la temperatura, la sección inicial y dirección de estiramiento. Estos análisis nos permitirán conocer no sólo la probabilidad de ocurrencia de las cadenas icosaédricas sino también las longitudes típicas de las mismas. También se efectuará el estudio de las propiedades mecánicas de estas estructuras pentagonales. Todos estos análisis se han realizado para los tres elementos y las configuraciones (tamaño y dirección de estiramiento) que se han considerado en esta tesis, sin embargo algunos análisis morfológicos (y la correspondiente visualización de estructuras) del nanocuello están referidos -en este capítulo- sólo al cobre, sin que esto afecte la generalidad de los resultados obtenidos para el níquel y el aluminio.

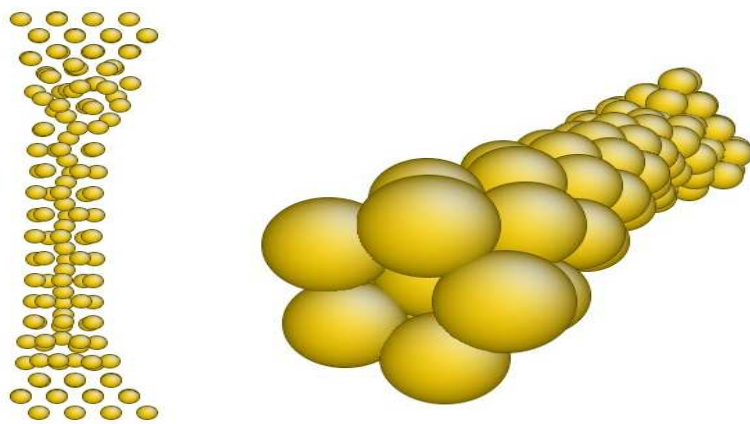


Figura 45. Vista lateral (izquierda) y corte transversal (derecha) de una cadena de tipo pentagonal o icosaédrica formada durante el proceso de ruptura, a una temperatura de 4K, de una estructura de 160 átomos de cobre con forma inicial de paralelepípedo que es deformada a lo largo de la dirección [100]. Se puede apreciar como dos pentágonos consecutivos se enlazan a través de un átomo de contacto y como presentan una rotación relativa.

## **6.2.- METODOLOGÍA PARA IDENTIFICACIÓN DE ANILLOS PENTÁGONALES: LA FUNCIÓN ANGULAR.**

El máximo en torno a la sección  $S_m \sim 5$  que se observa en el histograma de sección mínima  $H(S_m)$  procede tanto de cadenas pentagonales como de otro tipo de secciones (tanto cristalinas como amorfas) que presentan configuraciones cuya sección transversal mínima toma valores en esa región durante cierto periodo de tiempo. Es previsible que en el caso de las configuraciones de tipo cristalinas o amorfas, que no forman estructuras alargadas, el tiempo de paso de la curva o traza  $S_m(t)$  en la región  $S_m \sim 5$  sea breve, sin embargo, aquellas configuraciones de tipo cadena icosaédrica que crece con el paso del tiempo proporcionarán un gran peso en el pico  $H(S_m \sim 5)$ . Cómo separar estas estructuras e identificar los anillos pentagonales es el objetivo de este apartado. Al observar las figuras de configuraciones atómicas, obtenidas directamente como producto de nuestros códigos de dinámica molecular, se aprecia que una de las estructuras más frecuentes en la región más estrecha del nanocontacto es el pentágono, además de ser la única que se ensambla para producir largas cadenas (ver la figura 45). Una vez conocida esta información se ha buscado la manera con la que encontrar e identificar estas estructuras pentagonales, y poderlas separarlas así de las estructuras que no contienen pentágonos pero que siguen contribuyendo a  $S_m \sim 5$ .

El método usado para identificar los pentágonos se basa en la construcción de una función que analiza la distribución angular en torno a cada uno de los

átomos. Es decir, para un átomo dado se identifican los ángulos que forman entre sí los vectores con origen en dicho átomo y con extremo en cada uno de sus primeros vecinos. La distribución de dichos ángulos son comparados con la distribución esperada para una cadena icosaédrica perfecta, de forma que se pueda identificar con un parámetro lo cerca o lejos que el entorno de un átomo dado está de un entorno “icosaédrico”. Esta función adimensional, denominada  $\alpha(z)$  proporciona por construcción un número entre 0 y 1, de forma que  $\alpha(z)=0$  quiere decir que el entorno del conjunto de átomos ubicados en la posición  $z$  es icosaédrico, mientras que  $\alpha(z)$  se acerca a valores cercanos a la unidad para cualquier otro tipo de entorno. La función  $\alpha(z)=0$  es la siguiente:

$$\alpha(z) = \frac{2}{N_a} \sum_{i,j}^{N_a} \frac{|\varphi_{i,j} - m\varphi_0|}{\varphi_0} \quad (6.1)$$

Donde  $N_a$  es el número par de átomos tomados en cuenta,  $\varphi_{i,j}$  es la proyección del ángulo entre los vectores que unen a los átomos  $i$  y  $j$  con el centro del nanohilo (teniendo en cuenta sus proyecciones sobre el plano perpendicular al eje del nanohilo, eje  $z$ ), y  $\varphi_0=\pi/5$ , la mitad del ángulo formado entre los vectores que unen el centro de un pentágono y dos de sus vértice consecutivos, y  $m$  es un número entero que minimiza la expresión  $|\varphi_{i,j} - m\varphi_0|$  para cada pareja  $(i,j)$ .

En la figura 46 se puede apreciar un ejemplo de función  $\alpha(z)$  definida para un momento concreto durante el proceso de ruptura de un nanohilo de cobre deformado en la dirección [100]. En nuestro caso concreto se representa en la

gráfica (con la recta verde) el valor  $\alpha=0.5$  que determina las regiones con estructura icosaédrica, y nos permite definir de manera inequívoca tanto el número de anillos pentagonales ( $n_p$ ) como la longitud de estas cadenas,  $L_p$ , que es la distancia desde el primer pentágono al último encontrado en el cuello. En la parte inferior de la figura se muestra un corte longitudinal del cuello, donde se pueden apreciar los anillos pentagonales, que coinciden con los mínimos de la curva  $\alpha(z)$ . Este método de identificación de cadenas pentagonales ha sido probado con cuellos de sección similar con diferentes configuraciones cristalinas e icosaédricas en las que se ha introducido cierto grado de desorden (Peláez 2009), demostrando plenamente su utilidad.

Para el cálculo del parámetro alfa  $\alpha(z)$ , primero se determina la proyección (x,y) de todas las posiciones de átomos ubicados en regiones de sección transversal cercana a  $S_m \sim 5$ . Por lo general se estudian aquellas regiones cuya sección transversal es  $5-\Delta s < S_m < 5+\Delta s$ , donde  $\Delta s$  está comprendido entre 0,3 y 0,5. Una vez determinadas las proyecciones se determina si centro de masas, que identifica un centro en la estructura pentagonal, el cual está asociado a los átomos que forman la cadena interior de la estructura icosaédrica. Denominamos a dicho punto el centroide de la configuración. A continuación para cada átomo se determinan los ángulos  $\varphi_{i,j}$  en el plano (x,y).

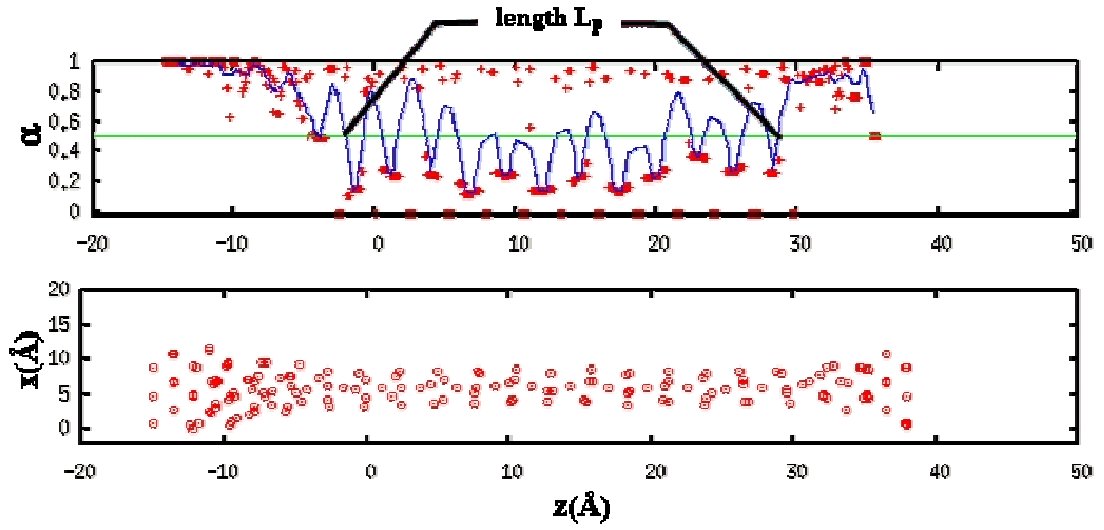


Figura 46. En la parte superior se representa el parámetro  $\alpha(z)$  (en azul) correspondiente a la configuración cuya proyección lateral se muestra en la figura inferior. Los datos corresponden a un instante de la ruptura de un cuello de cobre formado por 160 átomos (tipo C) deformado en la dirección [100] a 4K. La línea verde en la gráfica superior muestra la condición  $\alpha(z)=0,5$  impuesta para identificar la existencia de un pentágono. Los puntos de extremos a derecha e izquierda que satisfacen dicha condición nos permiten definir la longitud  $L_p$  de la cadena icosaédrica.

Con la finalidad de visualizar mejor las variaciones en el parámetro alfa, la curva  $\alpha(z)$  es suavizada en un intervalo  $\Delta z$  alrededor del punto  $z$  mediante un promedio  $\langle \alpha(z) \rangle$  que es definido de la siguiente forma:

$$\langle \alpha(z) \rangle = \frac{1}{\delta} \int_{z-\delta/2}^{z+\delta/2} \alpha(z') dz' \quad (6.2)$$

Donde el valor óptimo  $\Delta z = 1 \text{ \AA}$ , ha sido elegido gracias a las pruebas antes mencionadas (Peláez 2009). El promedio  $\langle \alpha(z) \rangle$  efectuado sobre un intervalo  $1 \text{ \AA}$  proporciona una cantidad que presenta menos fluctuaciones y que permite distinguir aquellas estructuras pentagonales de las no pentagonales que se forman en la región más estrecha del nanocuello. Con esta nueva magnitud, podemos redefinir el criterio para decidir si una región tiene o no un anillo pentagonal: si

$\langle \alpha(z) \rangle < 0.5$  el grupo de átomos para el  $z$  seleccionado forman una estructura similar a un anillo pentagonal; si  $\langle \alpha(z) \rangle > 0.5$  en esa región se presenta cualquier otra estructura (hilo ordenado, hilo hexagonal, configuración desordenada, helicoidal, etc.)

Como ya se ha mencionado anteriormente, mediante este método además de poder obtener la longitud de la cadena pentagonal en cada instante de tiempo de simulación se puede conocer el número de anillos pentagonales  $n_p$ . Con esta información para cada proceso de ruptura es también factible conocer la probabilidad de encontrar una cadena con más de dos anillos pentagonales,  $p_p$ , y determinar la longitud media de las cadenas más largas que se forman durante el proceso de ruptura  $\langle n_{p,t} \rangle$ . Precisamente toda esta información está detallada en la figura 47 por elemento químico, tipo de sección, y dirección de deformación para la temperatura óptima, en la que se maximiza la probabilidad de aparición de las diferentes cadenas pentagonales.

### **6.3.- ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA OBTENCIÓN DE CADENAS PENTAGONALES**

El estudio del comportamiento de estos nanohilos se inicia analizando el tipo de configuraciones que dan lugar a la formación del pico que aparece en el histograma en la sección  $S_m \sim 5$ . Estos estudios se realizan para diferentes temperaturas y para dos configuraciones iniciales, de tipo C y A, con

aproximadamente 200 y 1000 átomos, respectivamente (ver tabla 1). Para cada caso se obtiene la distribución de longitudes de las cadenas en función de la temperatura, lo que nos permite obtener la temperatura óptima a la cual se encuentran las cadenas más largas que se pueden formar al romper la estructura inicial con forma de paralelepípedo. En la figura 47 se muestran los resultados que se han obtenido para el cobre, el aluminio y níquel, enfocando el estudio en la representación de la probabilidad de encontrar cadenas icosaédricas que contengan un número de anillos pentagonales ( $n_p$ ) igual o mayor que un número dado. El método para obtener el número de planos pentagonales que hay en una estructura dada no puede basarse en una inspección visual y se han desarrollado algoritmos que permiten una determinación automática de la longitud de la cadena pentagonal y del número de planos  $n_p$ , dichos algoritmos se describen en la siguiente sección.

En la figura 47 las temperaturas mostradas en las abscisas son tomadas con respecto a la temperatura de fusión de cada material (tabla 3). La barra de colores se usa para representar las estructuras icosaédricas compuestas por distinto número de anillos pentagonales; las cadenas más cortas (cuya probabilidad de aparición se muestra en color negro) son aquellas que incluyen un único icosaedro y están formadas por dos anillos pentagonales ( $n_p=2$ ) y un átomo central que hace de conector, mientras que las cadenas más largas que se han identificado (probabilidad en color violeta) poseen hasta 19 pentágonos. La probabilidad de

encontrar cadenas largas y la relación de esta probabilidad vs. temperatura cambia con cada elemento estudiado, la orientación de estiramiento y la sección inicial.

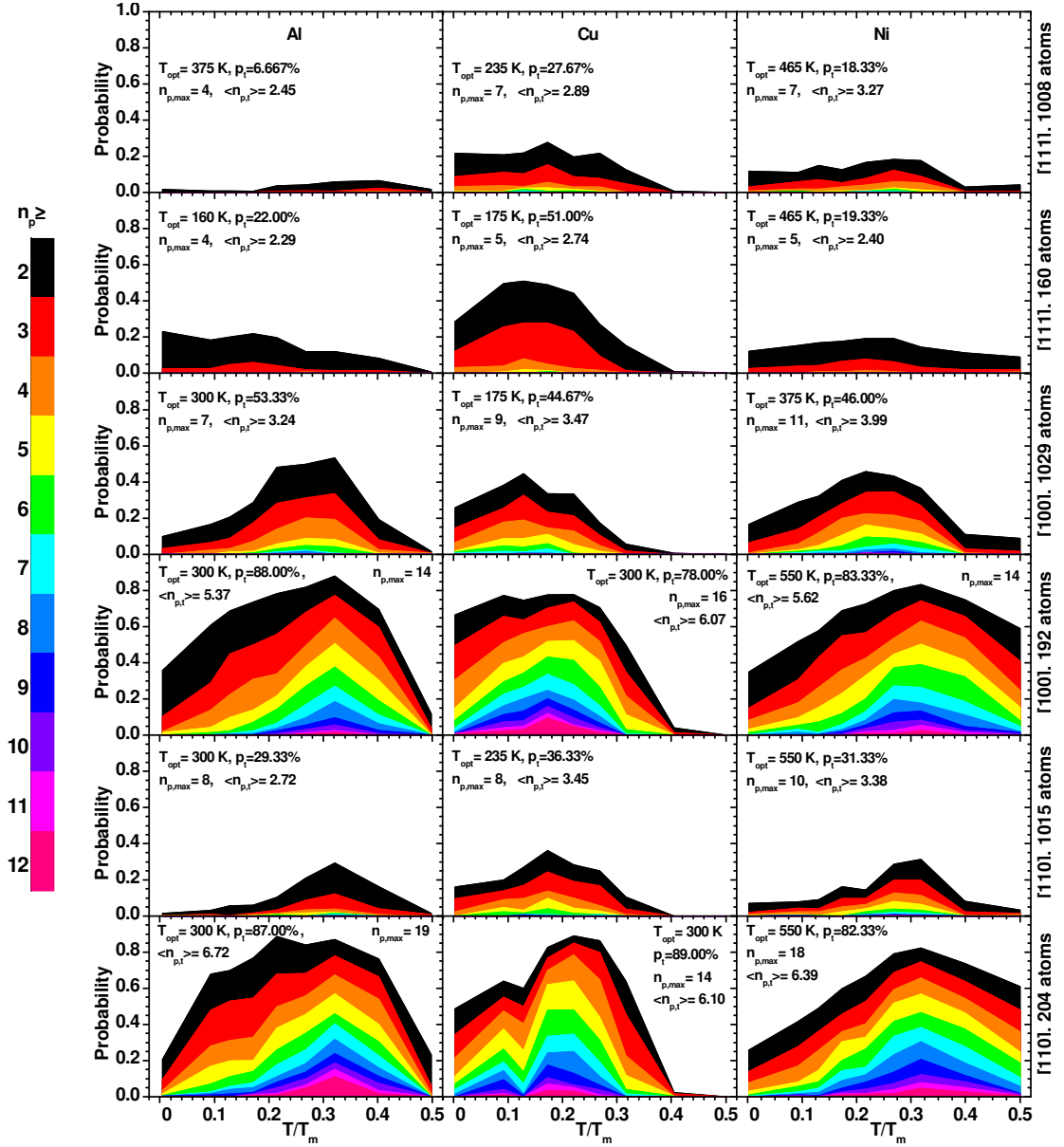


Figura 47. Probabilidad de encontrar una cadena con un número de anillos pentagonales ( $n_p$ ) igual o mayor a 2,3,4, etc. Obsérvese que una cadena con un único anillo pentagonal no puede considerarse una estructura icosaédrica. Cada color se corresponde con un número dado de planos (siguiendo el código de colores indicado en la barra situada en la izquierda). Se muestran los resultados para tres materiales a distintas temperaturas  $T/T_m$  (medidas respecto de la temperatura de fusión  $T_m$  de cada material). La cantidad  $T_{opt}$ : es la temperatura óptima que permite tener cadenas pentagonales de mayor longitud. La cantidad,  $p_i$ : es la probabilidad de encontrar cadenas con más de 2 planos pentagonales, el valor  $n_{p,max}$ : representa el número mayor de planos observados, y la cantidad  $\langle n_{p,i} \rangle$  corresponde a la longitud media de las cadenas pentagonales.



En la gráfica de la figura 47 también se muestra la temperatura óptima  $T_{opt}$  en la que el número de cadenas icosaédricas con al menos un par de planos toma su valor máximo (y que suele coincidir, por lo general, con la temperatura a la que el pico en sección  $S_m \sim 5$  es máximo). También se muestra la probabilidad de encontrar cadenas mayores a dos planos pentagonales  $p_t$ , el número mayor de planos observados  $n_{p,max}$ , y la longitud media de las cadenas  $\langle n_{p,t} \rangle$ . Esta información es obtenida a partir de los histogramas de sección, escogiendo aquellas configuraciones que contribuyen a la formación del pico en  $S_m \sim 5$ , y mediante la identificación de los cuellos que forman cadenas pentagonales, usando un código que calcula la distribución angular en el cuello, y permite contar los planos que forman pentágonos. Este método se expone en el siguiente apartado.

De las gráficas de la figura 47 es interesante destacar que para el caso del cobre se obtienen cadenas pentagonales incluso a la temperatura más baja aquí estudiada, 4 K. Dichas cadenas llegan a tener hasta 8 pentágonos, cuando se forman bajo alargamiento en la dirección cristalográfica [100], lo que las convierte en serias candidatas para ser visualizadas con diferentes técnicas de microscopia, como las utilizadas por diferentes grupos anteriormente (Kondo 2000; González 2004). Esta peculiaridad de observar cadenas en cobre a baja temperatura, no sólo pentagonales, ha sido referida también por Hasmy y colaboradores en 2008, donde obtienen como resultado cadenas monoatómicas en cobre a 4 K, muy por debajo de las observadas en Ag a 200 K y Au a 500 K

(Hasmy 2008). Esta característica diferencia al cobre del resto de metales estudiados, que presentan largas cadenas pentagonales únicamente a temperaturas más elevadas.

Las cadenas más largas observadas poseen entre 14 a 16 anillos pentagonales en cobre, entre 14 y 19 para el aluminio, y de 14 a 18 en níquel, todos para sección inicial pequeña y orientaciones [100] y [110]. Para las direcciones [111] en tamaño C, se observan cadenas de hasta 5 pentágonos, en los tres elementos; mientras en los hilos con tamaño inicial de tipo A la probabilidad de encontrar cadenas de más de dos pentágonos claramente disminuye, aunque se ven cadenas de hasta 7 anillos pentagonales en Cu y Ni.

La temperatura óptima que proporciona una mayor probabilidad de obtención de pentágonos es de 300K para aquellas rupturas a lo largo de la orientación [110] de nanohilos de cobre con tamaño C, para la que encontramos cadenas de hasta 14 pentágonos. Para el mismo material, cobre, también encontramos una temperatura óptima de 300 K para la cara [100], con longitudes máximas de 16 pentágonos. Para hilos de tipo A con rupturas a lo largo de dirección [111] y [110] encontramos la temperatura óptima a 235 K y en el resto de los casos esta temperatura es de 175 K. Es decir para el caso del cobre, la producción de cadenas icosaédricas es máxima a temperaturas inferiores o iguales a 300K. En níquel encontramos la temperatura óptima de 550 K para la orientación [110], con cadenas de hasta 18 pentágonos en sistemas con sección inicial C, mientras en la dirección [111] la temperatura óptima es 465 K para

tamaño C y A, y [100] con sección A es 375 K. Para el aluminio la temperatura óptima para obtener cadenas es de 300 K, para las orientaciones [110] y [100], con cadenas de hasta 19 anillos en [100] (tipo C); mientras que para la orientación [111] tenemos dos temperaturas 375 K para sección inicial tipo A y 160 K para sección inicial tipo C. En general la temperatura a la que se presentan con más probabilidad las cadenas pentagonales para los tres metales es cercana a la temperatura ambiente, lo que favorecería la producción de este tipo de nanohilos pentagonales para aplicaciones tecnológicas.

Para el cobre (ver la figura 47) se aprecia que para los alargamientos en la dirección [100] sucede algo similar a lo que ocurre en [110]: la probabilidad de encontrar cadenas pentagonales disminuye a la temperatura de 175K. Otros casos también muestran este comportamiento aunque con una disminución menos marcada de la probabilidad de aparición de cadenas pentagonales, como ocurre por ejemplo en el caso del Ni [100] (en nanohilos tipo A) , Al [110] (en nanohilos tipo C), Cu [100] (tipo A).

El metal que mostró cadenas más largas es el aluminio con hasta 19 anillos pentagonales. En general las cadenas más largas se producen con la sección inicial de tamaño C (aprox. 200 átomos), cuya temperatura óptima promedio ronda los 300 K, lo que quiere decir que estas cadenas serían observables a temperatura ambiente.

#### **6.4.- HISTOGRAMAS DE TIEMPO DE PERMANENCIA EN UN INTERVALO DE SECCIONES Y DISTRIBUCIÓN DE LA LONGITUD DE LAS CADENAS ICOSAÉDRICAS.**

Una forma que permite estudiar la estabilidad de las cadenas se basa en conocer cuánto tiempo dura una cadena en formarse y crecer hasta su ruptura, para ello se ideó la construcción de un histograma de los tiempos en los que se observa una sección mínima dada, a partir de los datos calculados directamente de las simulaciones de rupturas de contactos mediante DM (figura 48, 49 y 50). Además esta información puede ser obtenida sin gran dificultad a partir de las trazas de conductancia, siempre que se pueda identificar las conductancias asociadas a una sección mínima dada. Si elegimos una sección mínima de referencia, que denominaremos  $S_m^*$ , podemos definir un intervalo de secciones que va desde  $S_{m,inf}=S_m^*-0.5$  hasta  $S_{m,sup}=S_m^*+0.5$ . Cuando la traza  $S_m(t)$  toma el valor  $S_{m,sup}$  definimos un primer tiempo  $t_1$  de entrada de dicha traza en el intervalo de secciones antes definido, es decir  $S_m(t_1)=S_{m,sup}$ . Cuando la traza toma el valor  $S_{m,inf}$  definimos un segundo tiempo  $t_2$  que define el instante de salida de la traza del intervalo de secciones considerado, es decir  $S_m(t_2)=S_{m,inf}$ . La cantidad  $t^*=t_2-t_1$  representa el tiempo transcurrido por la curva  $S_m(t)$  en el intervalo de interés en torno a  $S_m^*$ . Para cada traza se determina el tiempo  $t^*$  y mediante la realización de centenares de eventos de ruptura se puede construir el histograma de duraciones  $H(t^*)$  vinculado al intervalo de secciones  $(S_{m,inf}, S_{m,sup})$ . En la figura 48, por

ejemplo, se muestran en el caso del cobre los histogramas de tiempo correspondientes a las secciones de referencia  $S_m^*=4, 5$  y 6. Dichos histogramas se han denominado P4, P5 y P6.

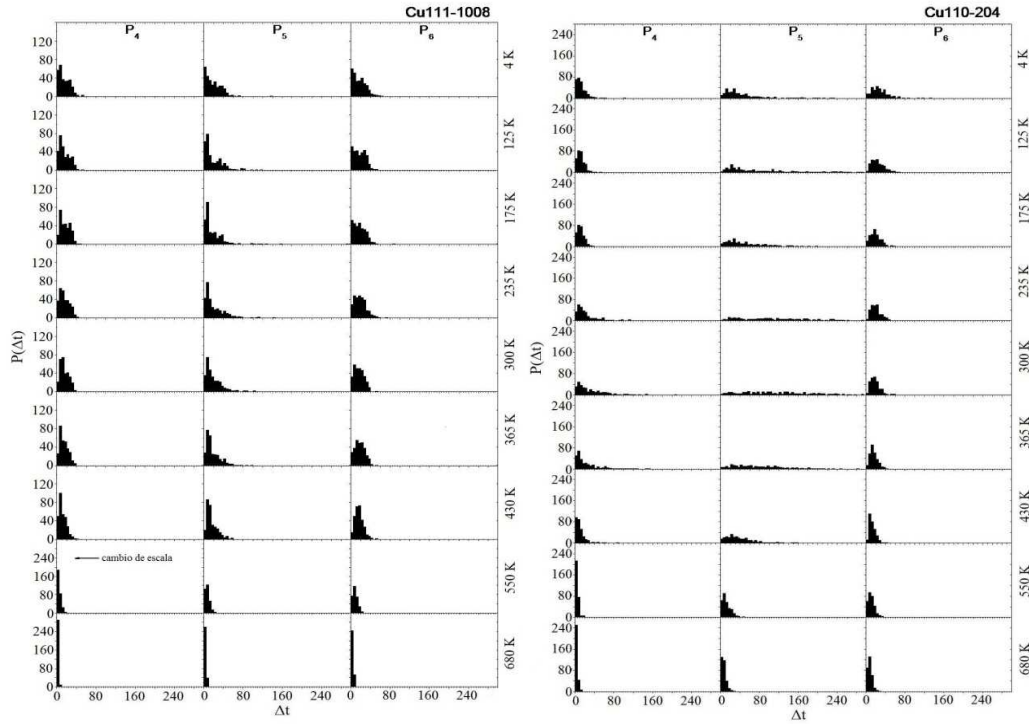


Figura 48. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima  $S_m^*=4, 5$  y 6. Dichos histogramas se denominan P4, P5 y P6. Se muestra como las configuraciones en torno a sección  $S_m^*=5$  (columna central, P5) presentan una distribución de tiempos con valores mayores que los observados para las configuraciones que se dan alrededor de los valores de sección  $S_m^*=4$  y 6 (columnas izquierda -P4- y derecha -P6-, respectivamente). Este efecto ilustra la formación de cadenas largas y estables en el caso  $S_m^*=5$ . A la izquierda se muestra el caso del nanohilo de cobre de 1008 átomos deformado en la dirección [111], mostrando un menor número de cadenas de sección  $S_m^*=5$ . A la derecha se muestra el caso del nanohilo de cobre de 204 átomos deformado en la dirección [110], donde se aprecia una distribución plana de tiempos de permanencia de aquellas configuraciones con sección  $S_m^*=5$ . Obsérvese que en  $T=550$  K hay un cambio de escala.

En el caso del cobre se muestran los resultados de los histogramas de tiempo de permanencia para dos casos: por un lado, para la dirección cristalográfica de deformación en la que no se observa una alta probabilidad de encontrar cadenas pentagonales, esto es la dirección [111] para nanohilos de

tamaño inicial igual a 1008 átomos, y por otro lado para la dirección de deformación en la cual se observan las cadenas más largas, es decir en nanohilos con 204 átomos deformados en la dirección [100]. En la figura 48, se puede observar que a la temperatura óptima de 235 K, en el caso de la deformación a lo largo de la dirección cristalográfica [111], la distribución de tiempos de cadenas en la sección de referencia  $S_m^*=5$  toma valores mayores que aquellos correspondientes a las secciones  $S_m^*=4$  (etiqueta P4 en la figura) y  $S_m^*=6$  (etiqueta P6 de la figura). Mientras al apreciar lo que sucede en la orientación de deformación para la que se da una mayor probabilidad de obtener cadenas, se observa una cola de la distribución de tiempos mucho mayor, lo que hace pensar que todas las cadenas obtenidas en este caso son muy largas, lo que se traduce en una larga permanencia de las trazas de sección mínima en la región en torno a  $S_m^*=5$ .

En níquel las orientaciones comparadas son la [111] (para el nanohilo con 1008 átomos), y la [110] (para el nanohilo con 204 átomos). Se puede apreciar la gran diferencia entre el caso P5 y los casos P4 y P6 en la temperatura óptima de 465 K. Sin embargo este efecto es más acentuado en el caso P5 para la dirección de deformación [110] y el nanohilo de 204 átomos, cuya temperatura óptima se ha estimado en los 550 K. Estos datos indican que las cadenas pentagonales son estructuras muy estables, incluso a temperaturas relativamente altas.

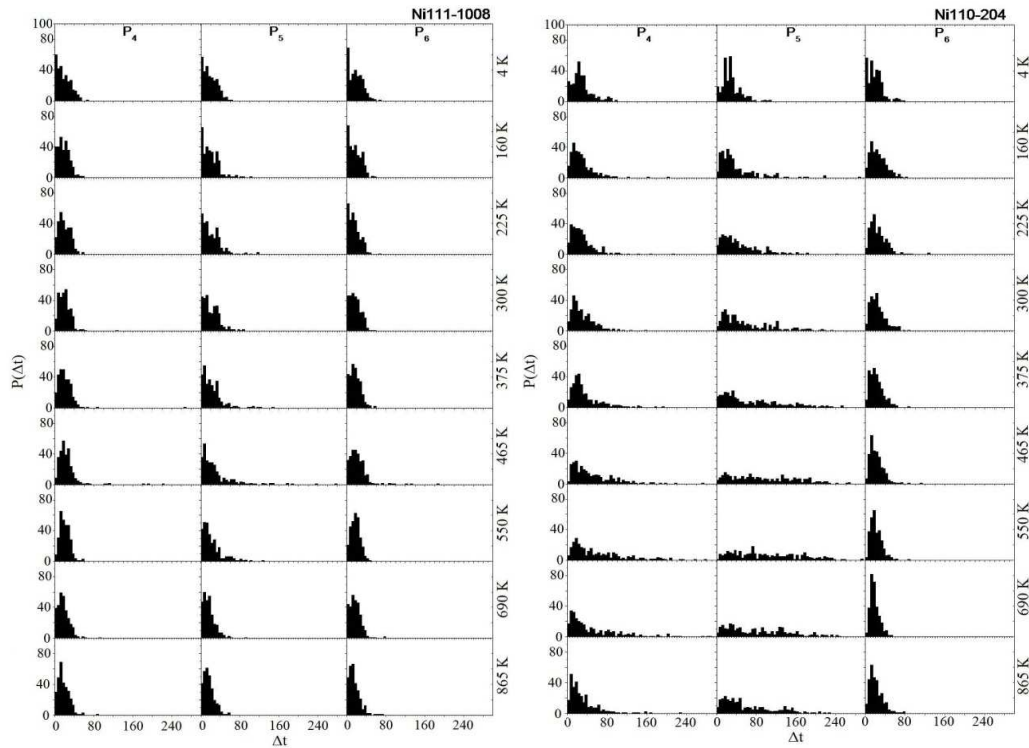


Figura 49. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima  $S_m^*=4, 5$  y  $6$ . Dichos histogramas se denominan  $P_4, P_5$  y  $P_6$ . Se muestra como las configuraciones en torno a sección  $S_m^*=5$  (columna central,  $P_5$ ) presentan una distribución de tiempos con valores mayores que los observados para las configuraciones que se dan alrededor de los valores de sección  $S_m^*=4$  y  $6$  (columnas izquierda - $P_4$ - y derecha - $P_6$ -, respectivamente). A la izquierda se muestra el caso del nanohilo de níquel de 1008 átomos deformado en la dirección  $[111]$ , mostrando un menor número de cadenas de sección  $S_m^*=5$ . A la derecha se muestra el caso del nanohilo de níquel de 204 átomos deformado en la dirección  $[110]$ , mostrando distribuciones muy planas de tiempos de permanencia de aquellas configuraciones de tipo cadena con sección de referencia  $S_m^*=5$ .

En aluminio comparamos los histogramas de tiempo de permanencia para nanohilos de 1008 átomos deformados en la dirección  $[111]$  con los obtenidos para nanohilos de 204 átomos deformados en la dirección  $[110]$ . En el primer caso, deformación a lo largo de la orientación  $[111]$ , no se aprecia ninguna cola alargada para sección  $S_m=5$ , circunstancia que ocurría en los demás metales estudiados. En el caso del nanohilo de sección pequeña, la distribución de tiempos de permanencia se hace muy ancha a  $T=300$  K.

La interpretación directa de estos histogramas de tiempo nos permitiría definir una forma experimental con la que saber si se producen cadenas pentagonales. En los experimentos de ruptura de nanocontactos se mide la evolución de la conductancia en función del tiempo. Dado que la conductancia está asociada con la sección, se puede intentar relacionar la larga duración de las configuraciones de sección  $S_m^*=5$  con la formación de largas cadenas. Sin embargo que se observe sección  $S_m^*=5$  (o su conductancia asociada) no implica que sea nos encontremos ante la presencia de una cadena icosaédrica. Precisamente para evitar esta ambigüedad se idearon los métodos de identificación de cadenas que se han descrito anteriormente. Por lo tanto para cada traza de sección mínima es posible aplicar el algoritmo de identificación de cadenas pentagonales y determinar así la longitud máxima  $L_p$  que alcanza la cadena pentagonal antes de producirse su ruptura. Mediante la acumulación de dichas cantidades  $L_p$  es posible determinar la distribución de longitudes máximas de las cadenas pentagonales. Esta técnica es más precisa que la relacionada con la construcción de los histogramas de permanecía en la región de secciones mínimas cercanas a  $S_m^*=5$ .



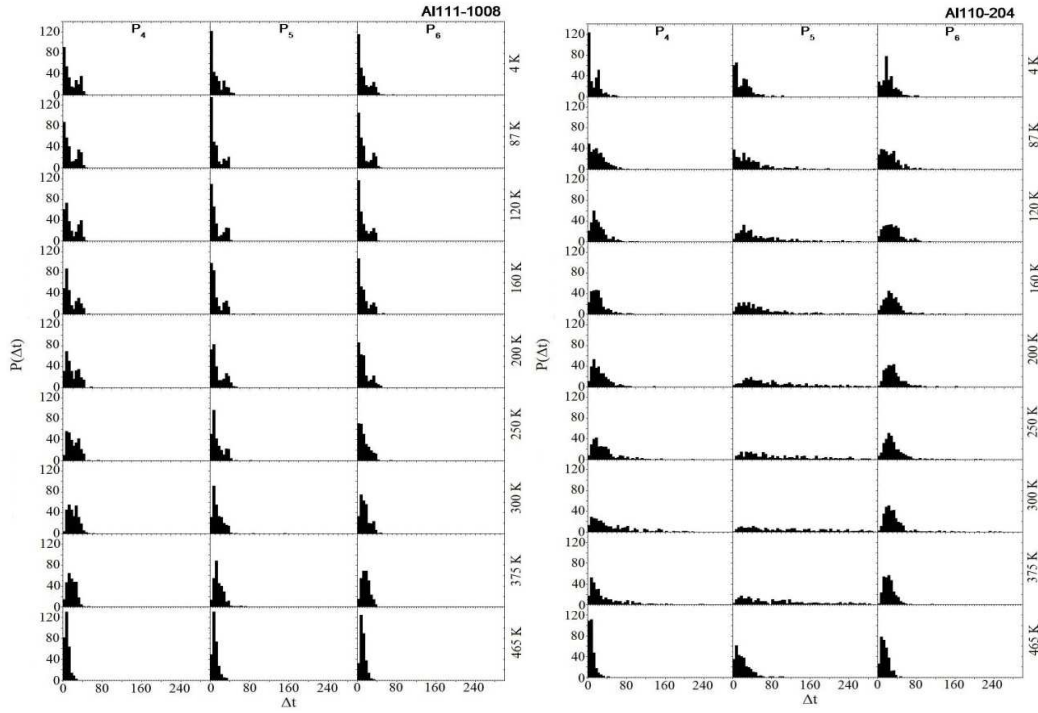


Figura 50. Histogramas de tiempo de permanencia en torno a un valor de referencia de sección mínima  $S_m^*=4, 5$  y  $6$ . Dichos histogramas se denominan  $P_4, P_5$  y  $P_6$ . Se muestra como las configuraciones en torno a sección  $S_m^*=5$  (columna central,  $P_5$ ) presentan una distribución de tiempos con valores mayores que los observados para las configuraciones que se dan alrededor de los valores de sección  $S_m^*=4$  y  $6$  (columnas izquierda - $P_4$ - y derecha - $P_6$ -, respectivamente). A la izquierda se muestra el caso del nanohilo de aluminio de 1008 átomos deformado en la dirección  $[111]$ , mostrando un menor número de cadenas de sección  $S_m^*=5$ . A la derecha se muestra el caso del nanohilo de aluminio de 204 átomos deformado en la dirección  $[110]$ , mostrando distribuciones muy planas de tiempos de permanencia de aquellas configuraciones de tipo cadena con sección de referencia  $S_m^*=5$ .

A la vez que se determina la distribución de longitudes de cadenas pentagonales se calcula también la distribución del número máximo de planos pentagonales ( $n_p$ ) que forman la cadena icosaédrica antes de romperse. Para el caos de las rupturas de nanohilos de níquel con sección inicial grande (1029 átomos) estirados en la dirección cristalográfica  $[100]$  se aprecia como el número de planos varía con la temperatura, produciéndose la cadena más larga ( $n_p=17$ ) en 235 K.

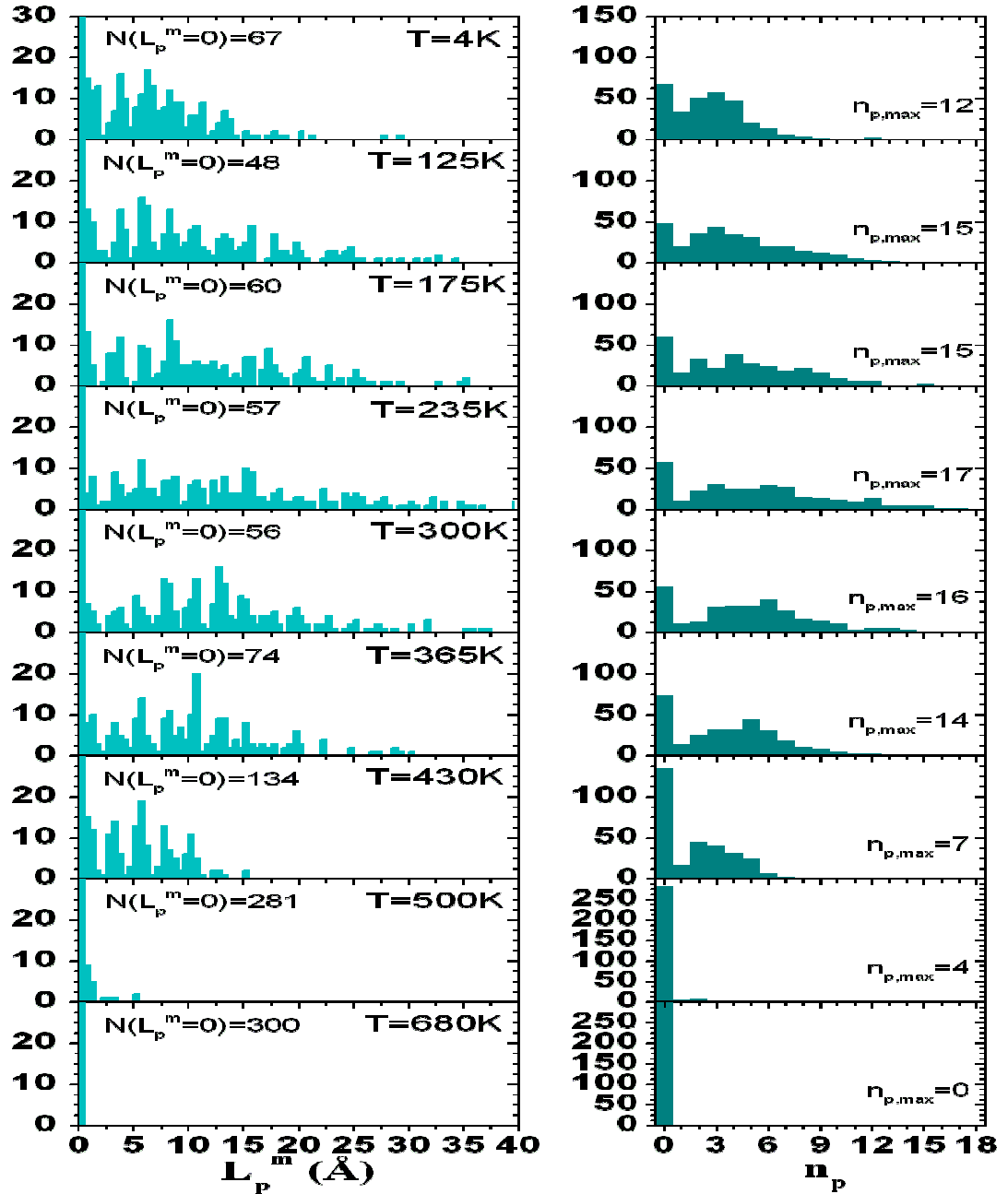
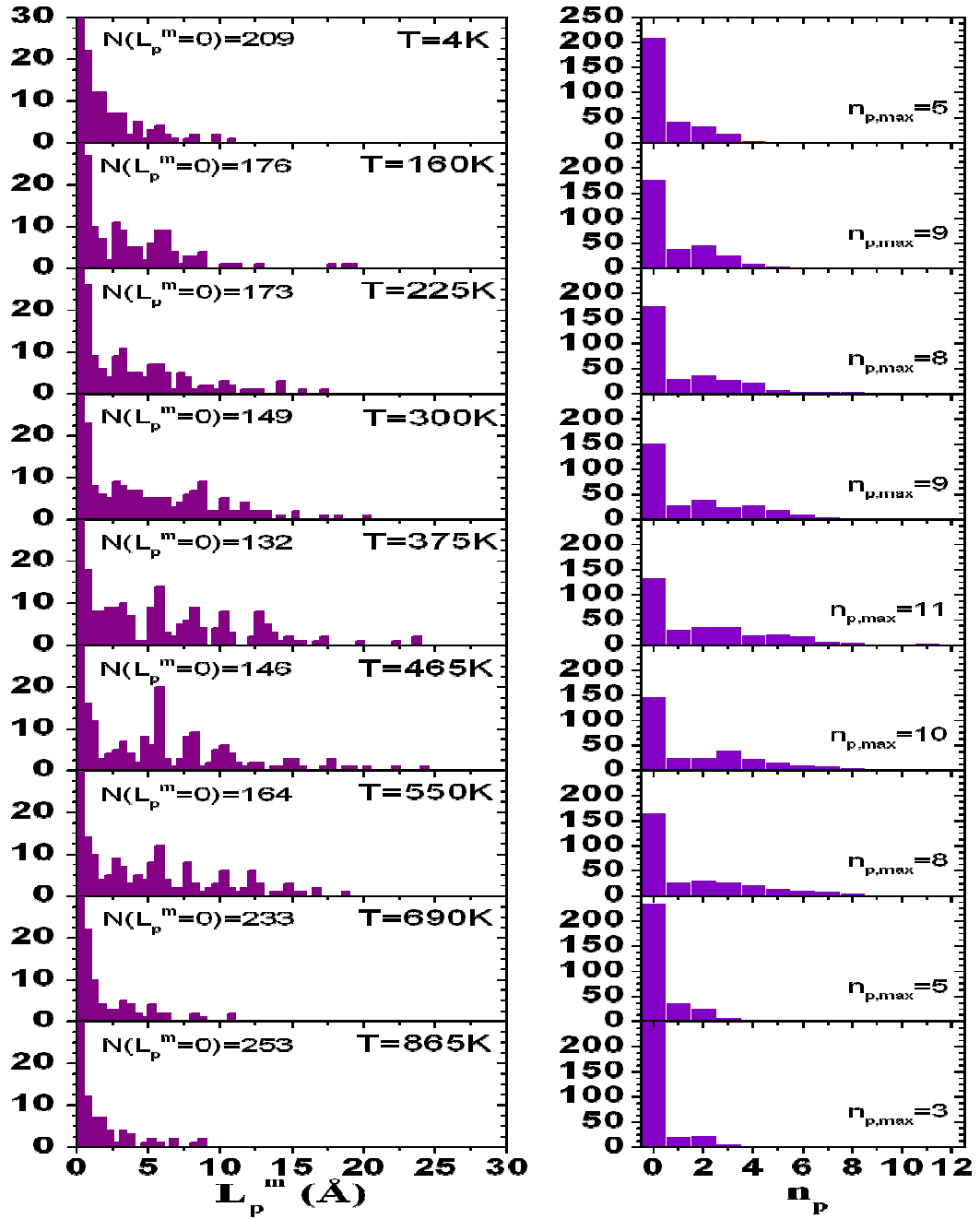


Figura 51. (Izquierda) Histograma con la distribución de longitudes máximas  $L_p^m$  encontradas para las cadenas icosaédricas que se forman durante la ruptura de nanohilos de 192 átomos de cobre, que son deformados en la dirección cristalográfica [100]. El número de eventos en  $L_p^m=0$  corresponde con las rupturas que no proporcionan cadenas icosaédricas. (Derecha) Histograma del número de anillos pentagonales que alcanza una cadena antes de romperse. En cada gráfica se indica el número máximo de anillos pentagonales que se ha observado en una cadena para cada temperatura. A diferencia de los histogramas de tiempo de permanencia en una región de la sección mínima, estos histogramas nos aseguran que las cadenas son largas, y con planos equidistantes.



Fig

ura 52. (Izquierda) Histograma con la distribución de longitudes máximas  $L_p^m$  encontradas para las cadenas icosaédricas que se forman durante la ruptura de nanohilos de 1029 átomos de níquel, que son deformados en la dirección cristalográfica [100]. El número de eventos en  $L_p^m=0$  corresponde con las rupturas que no proporcionan cadenas icosaédricas. (Derecha) Histograma del número de anillos pentagonales que alcanza una cadena antes de romperse. En cada gráfica se indica el número máximo de anillos pentagonales que se ha observado en una cadena para cada temperatura.

La distribución de longitudes presenta una serie de picos distribuidos con regularidad, de lo que se puede concluir que las cadenas pentagonales están

formadas por estructuras de tamaños bien definidos, lo que hace que las longitudes observadas para estas cadenas sean múltiplo de una cierta cantidad. Los máximos en la distribución de  $L_p$  están asociados a la aparición de cada uno de los anillos pentagonales. La altura de cada pico permite saber la frecuencia de aparición de una determinada cadena.

Los picos observados para la distribución de longitudes  $L_p$  en el cobre están separados por un valor entero de la distancia  $d_{5.5} = 2.60 \text{ \AA}$  (figura 51), que es similar a la separación entre dos anillos pentagonales obtenida para un nanohilo icosaédrico infinito,  $d_{5.5} = 2.63 \text{ \AA}$  (S. Peláez, comunicación privada). Este resultado es algo superior al obtenido por otros autores para cadenas icosaédricas de cobre, que han reportado  $d_{5.5} = 2.25 \text{ \AA}$  (Kang 2002b). Los picos observados para la distribución de longitudes  $L_p$  en el níquel están separados por un valor entero de la distancia  $d_{5.5} = 2.22 \text{ \AA}$  (figura 52), que es similar a la separación entre dos anillos pentagonales obtenida para un nanohilo icosaédrico infinito (García-Mochales 2008b, 2008c). Esa cantidad es algo inferior al valor calculado por métodos de primeros principios (Sen 2002), donde para el Ni la distancia entre pentágonos se estima en  $2.51 \text{ \AA}$ .

Los valores de la distribución que corresponden a  $L_p=0$  identifican el número de rupturas en las que no se forma una estructura pentagonal durante la ruptura del nanohilo ( $n_p=0$ ). Los casos que satisfacen  $0 < L_p^m < 2 \text{ \AA}$  corresponden a nanoalambres que presentan un único anillo pentagonal ( $n_p=1$ ). Como se ha mencionado anteriormente se denominan alambres icosaédricos a los que

satisfacen  $n_p \geq 2$ . En la temperatura óptima 365 K, se observa un aumento de la distribución para las cadenas de hasta 10 anillos pentagonales, sin embargo las cadenas más largas se encuentran entre 235 K y 300 K. La observación de cadenas largas con sección pentagonal han sido obtenidas y estudiadas por otros grupos que han usado diferentes metodologías de simulación (Sutrakar 2008, 2009; Wang 2006; Kang 2002a)

En cuanto al histograma de anillos pentagonales en las cadenas, se puede observar que la distribución primero se ensancha con el aumento de la temperatura y luego vuelve a estrecharse tras haber alcanzado la temperatura óptima. La diferencia entre ambos metales, además de la distancia entre planos se encuentra en la definición de los picos; están más definidos en cobre tamaño C que en níquel tamaño A, esto se puede deber a la baja estabilidad del cuello con sección alta. Además en el caso el cobre se observa la aparición de cadenas más largas.

## **6.5.- FUERZA *VERSUS* FORMACIÓN DE PENTÁGONOS**

La detección de largas estructuras icosaédricas en los cuellos de cobre a 4 K, nos llevó a intentar calcular otras magnitudes relacionadas con la formación de dichas cadenas. En particular aquellas que a elevadas temperaturas son difícilmente observables debido a la presencia de fluctuaciones térmicas. Una de estas magnitudes de gran interés para entender la forma en la que se produce la formación de las cadenas pentagonales es la fuerza que se ejerce sobre los

soportes laterales mientras se realiza la ruptura del nanohilo. Esta fuerza es calculada directamente en los códigos de DM durante la evolución temporal del cuello. El objetivo es detectar aquellos cambios de la fuerza que están relacionados con la aparición de las estructuras pentagonales en la cadena. En la figura 53 mostramos una serie de imágenes que corresponder a la formación de una cadena icosaédrica (en color rojo) durante las fases finales de la deformación de un nanohilo de cobre tipo C que es sometido a deformación a lo largo de la dirección cristalográfica [100] a baja temperatura (4K). Se observa como la cadena icosaédrica crece “alimentándose” de las regiones más extremas del nanohilo hasta llegar a los 9 anillos pentagonales. En la figura 54 se muestra, para el mismo nanohilo representado en la figura 53, la evolución de diferentes cantidades que se calculan en el código de DM y con los códigos de análisis de datos, como son la fuerza, la sección mínima y longitud instantánea de la cadena.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la fuerza se calcula sobre los extremos congelados del nanohilo con forma inicial de paralelepípedo. En los experimentos con oro (Agraït 1995) se reportan fuerzas de ruptura de unos 80 a 120 nN, mientras que en nuestro caso para el cobre obtenemos fuerzas de entre 100 a 300 nN (figura 54). Aunque ambas mediciones están en el mismo orden de magnitud, las diferencias pueden ser atribuidas a que son distintos materiales, o al rango de conductancia que se mide en la ruptura experimental o sección en la simulación. Cuando la sección mínima  $S_m$  se mantiene en torno a los 5 átomos (es decir, nos encontramos en presencia de configuraciones pentagonales en la parte

más estrecha del cuello) la longitud de la cadena icosaédrica aumenta de una forma casi escalonada, mientras que la fuerza presenta nítidos “*dientes de sierra*”. En la gráfica se coloca el  $\Delta t_5$  como parámetro temporal que nos indica la duración (en pasos de dinámica molecular) del nanocuello icosaédrico.

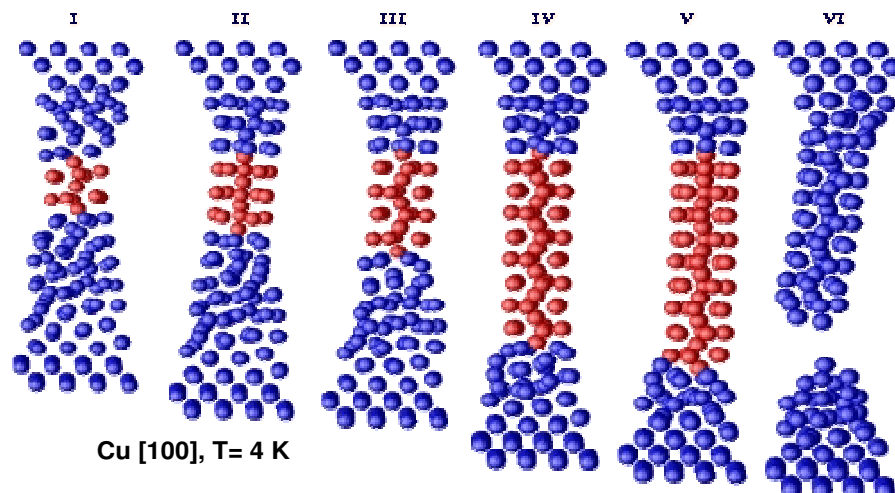


Figura 53. Proyección lateral de seis diferentes configuraciones obtenidas durante la evolución de un nanoalambre de cobre tipo C que es deformado en la dirección [100] a una temperatura de 4K. Aquellos átomos que forman la estructura icosaédrica (detectada con los algoritmos descritos en secciones anteriores) se muestran en color rojo. Las etiquetas (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) sirven para identificar en la figura 54 los momentos en los que dichas configuraciones ocurren.

La aparición de cada nuevo pentágono está asociada a una fase elástica (en la que el sistema se deforma debido a la tensión) y otra plástica (en la que repentinamente surge una nueva estructura -1-5 que se añade a la cadena) lo que da lugar a un “*diente de sierra*” en la fuerza. Este tipo de estructuras de diente de sierra son bien conocidas a nivel experimental y se han observado durante la ruptura de nanocontactos (Agraït 1995) mediante sofisticadas técnicas con las se pueden medir simultáneamente las fuerzas y la conductancia mientras se produce el estiramiento del nanohilo.

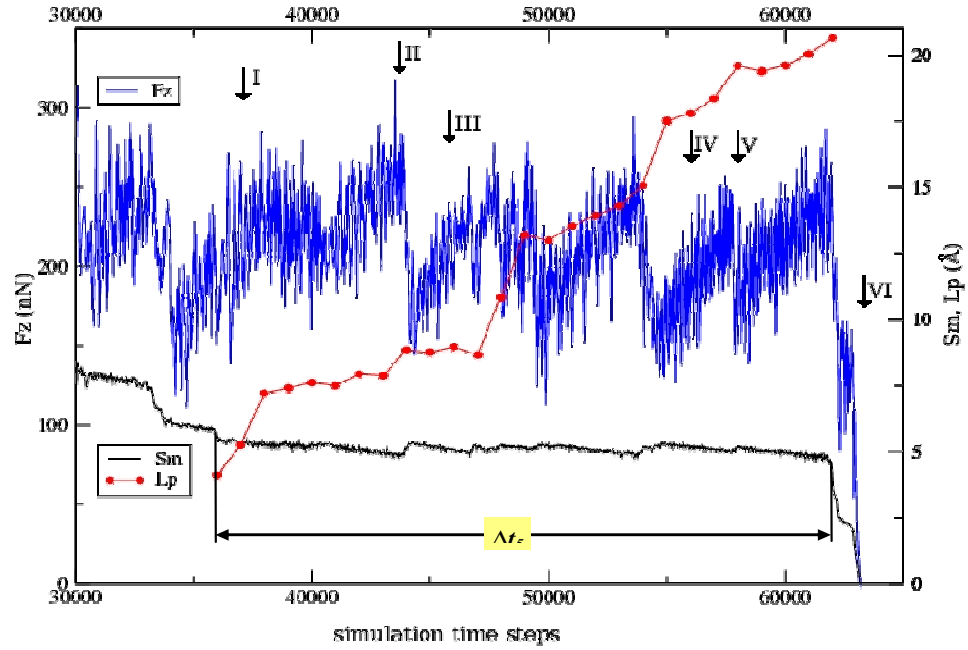


Figura 54. Evolución de la sección mínima  $S_m$ , la longitud de la cadena pentagonal  $L_p$ , y la fuerza  $F_z$  que aparece en los extremos congelados de un nanohilo de cobre tipo C que es deformado en la dirección [100] a una temperatura de 4K (ver la figura 53). Las etiquetas (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) sirven para identificar los momentos en los que las configuraciones de la figura 53 tienen lugar. Se puede observar como la fuerza varía en forma de dientes de sierra, y como la longitud de la cadena aumenta de una forma aproximadamente escalonada.

La posibilidad de observar estos saltos en la fuerza a temperaturas mayores que 4 K está limitada por el ruido térmico. Esto se hace evidente en la figura 55a, donde la formación de pentágonos no tiene reflejo directo en la lectura de la fuerza. Es posible buscar un método con el cual podamos resolver enfrentar este problema y realizar el estudio de las fuerzas a temperaturas elevadas. La detección de estos dientes de sierra a altas temperaturas permitiría la comparación con experimentos realizados a temperatura ambiente. Las perturbaciones en la fuerza han sido estudiadas con ayuda de un microscopio AFM, a 4.2 K (Agraït 1995), pero sin tomar en consideración que la estructura de picos podría proporcionar la información sobre el tipo de estructura presente en el nanocontacto durante su



proceso de ruptura. Existen muchos grupos que estudian el “*stress*” y la deformación en la cadena (Sutrakar 2008 y 2009; Amorim 2007; Klavsyuk 2004; Diao 2003) observando estos picos o cambios en la fuerza, y obteniendo resultados similares a los presentados aquí, por medio de otras técnicas de simulación.

La figura 55a, muestra la evolución de la fuerza y la sección mínima durante la ruptura de un nanocontacto de cobre con sección inicial grande (tipo A) que es deformado en la dirección [100] a  $T=175$  K. A simple vista se observa una buena definición de la curva de sección mínima mientras que no se observa más que ruido térmico en la fuerza. Tomando en cuenta que es una señal que varía con el tiempo, se pueden aplicar todas las técnicas de filtrado de ruido. Aunque existen muchas maneras para realizar este filtrado, hemos escogido la transformada rápida de Fourier, o FFT por las siglas en inglés de *Fast Fourier Transform*, ya que se aplica fácilmente sobre una curva teórica como la que mostramos en la figura 55a y también puede ser realizada *in situ* en un experimento por un componente electrónico incorporado en el mismo sistema de medida.

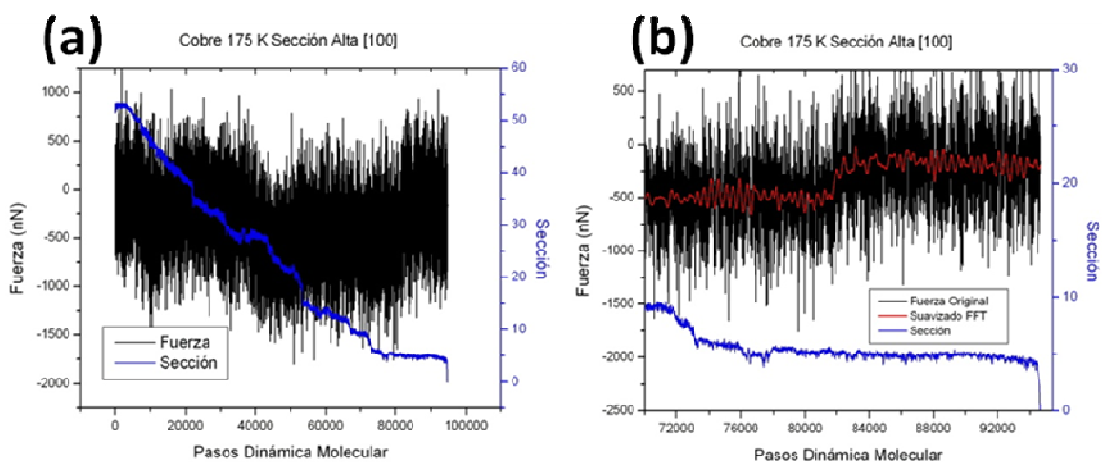


Figura 55. (a) Evolución de la fuerza (curva negra) y la sección mínima (curva azul) durante la ruptura de un nanocontacto de cobre con sección inicial grande (tipo A) que es deformado en la dirección [100] a  $T=175$  K. En (b) se muestra el intervalo de tiempo en el que la cadena pentagonal aparece, crece y se rompe. La curva roja corresponde a la fuerza sobre los soportes laterales del nanocontacto tras haber filtrado el ruido mediante filtros FFT.

Con esta herramienta de filtrado se obtiene, por ejemplo, la curva roja que se muestra sobre los datos originales de la fuerza en la figura 55b. En este caso nos hemos restringido a mostrar la región en la que la sección mínima (curva azul) muestra las características de formación de las estructuras pentagonales (es decir  $S_m \sim 5$ ). En la Figura 56 se muestra con mayor detalle el filtrado de la fuerza y la sección mínima del cuello. Se puede observar, a groso modo, como las variaciones en la fuerza son algo más regulares tras la incorporación de un nuevo anillo pentagonal en la cadena. En la gráfica se marcan estos momentos sobre la curva de la fuerza filtrada por medio de cajas, en las que se muestra como etiqueta, el número de pentágonos formados durante esa ventana de tiempo. En la primera ventana de tiempo se forma una cadena de tres pentágonos (caja con la etiqueta “3 pent.”); en la segunda ventana de tiempo la cadena crece pasando por 4-5 anillos pentagonales (caja con la etiqueta “4-5 pent.”); la tercera ventana corresponde con

la incorporación de los anillos pentagonales 6 y 7 (caja etiquetada “6-7 pent.”); y por último, antes de romperse el nanohilo, hemos detectado la formación de un hexágono en uno de los extremos del cuello en la ventana etiquetada “hexag.”. La formación de hexágonos ha sido reportada por el grupo de Sutrarakar y colaboradores (Sutrarakar 2008; 2009), en simulaciones de DM en nanohilos icosaédricos.

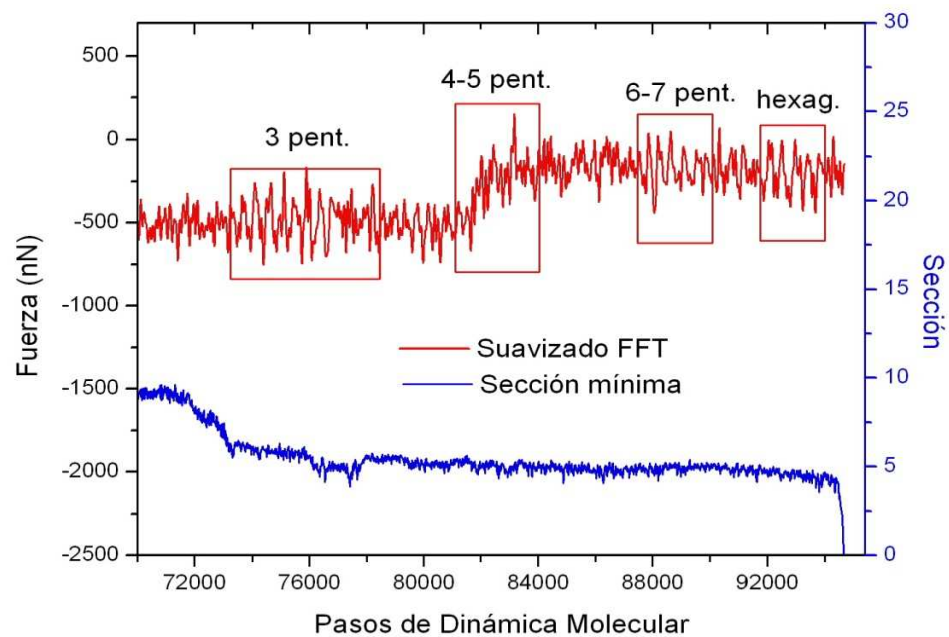


Figura 56. Evolución de la sección mínima (curva azul) y de la fuerza filtrada mediante técnicas FFT durante la ruptura de un nanocontacto de cobre con sección inicial grande (tipo A) que es deformado en la dirección [100] a  $T=175$  K. El tiempo se mide en pasos de DM. Las cajas marcan las ventanas temporales en las que se observa la incorporación de un nuevo grupo de anillos pentagonales. Las etiquetas de la forma “ $n_p$  pent” indican el número de anillos pentagonales que forman en esa ventana la cadena. La caja con la etiqueta “hexag” corresponde a la ventana temporal en la que se produce la aparición de una estructura hexagonal momentos antes de que la ruptura de la cadena icosaédrica tenga lugar (ver figura 59).

Si nos fijamos en la evolución de las fuerzas mostradas en las figuras 54, 55, y 56, podremos apreciar que las fuerzas obtenidas en la simulación toman valores entre 200 y 500 nN, que son del mismo orden de magnitud que las observadas experimentalmente para el caso de la ruptura de nanocontactos de oro

a 4.2 K, en el ciclo completo de indentación-retracción, donde se miden fuerzas entre 400 y 1200 nN (Agraït 1995).

Para ilustrar los fenómenos de reorganización que tienen lugar durante las fases finales de la ruptura del nanoalambre, fases en las que se forma una larga cadena pentagonal, se muestran las figuras 57, 58 y 59. En la figura 57 se muestra el crecimiento de los tres primeros anillos pentagonales, comenzando con la situación (paso 70000, que se corresponde con el primer momento representado en la figura 56) en la que se produce el cambio de sección mínima de  $S_m \sim 6$  a  $S_m \sim 5$ . El primer pentágono se observa, con cierta inclinación, en el instante que corresponde al paso de DM 70000 (figura 57). En el instante correspondiente al paso 75000, se forman dos pentágonos, que se mantienen hasta el paso 77000, momento en el que aparece el tercer anillo pentagonal, que es visible en su totalidad en el paso 78000. Este momento se alcanzaría el final de la ventana temporal etiquetada como “3 pent.” y que se mostraba en la figura 56.

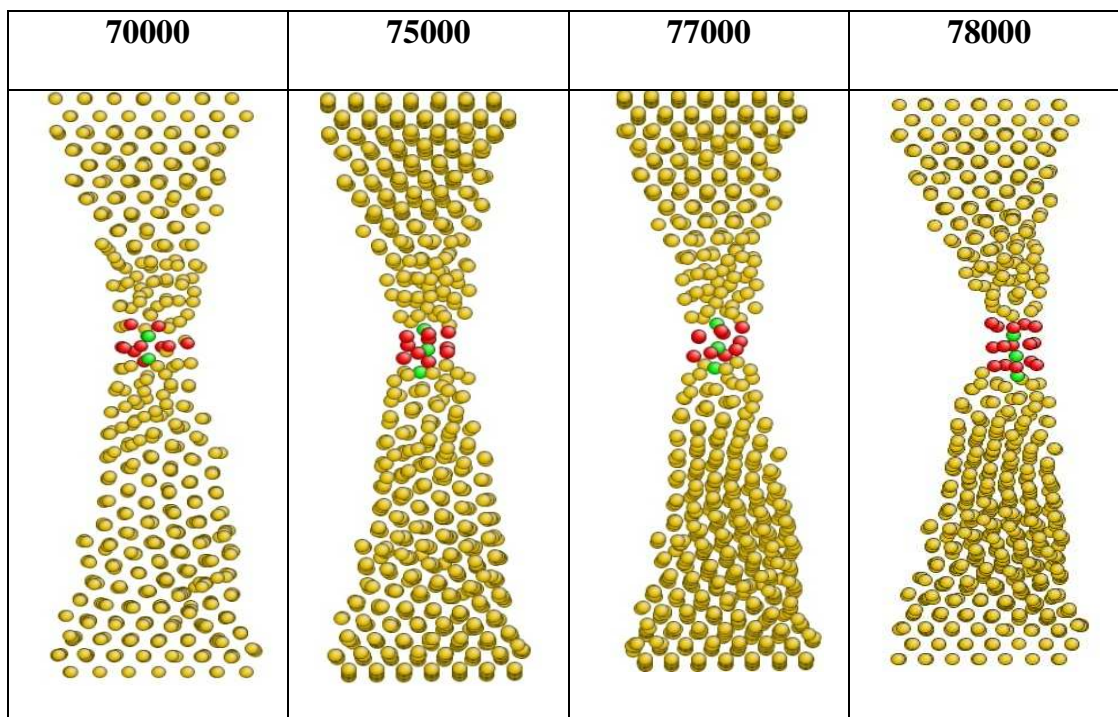


Figura 57. Escenas correspondientes a diferentes momentos de la ruptura de un nanohilo de cobre con sección grande (tipo A) que es sometido a  $T=175$  K a una deformación en la dirección [100]. Las etiquetas de la parte superior corresponden al paso de DM de la simulación. La cadena pentagonal se ha coloreado para que resalte (anillos pentagonales de color rojo, y átomos entre anillos de color verde). Esta primera serie muestra el crecimiento de los tres primeros anillos pentagonales. La escena que tiene lugar en el paso 70000 tiene lugar justo antes de que la sección mínima tome el valor  $S_m \sim 5$ .

Los instantes posteriores de la evolución de la cadena se analizan mediante un acercamiento que se centra en la región en la que se forma y crece la cadena icosaédrica (figuras 58 y 59). Entre los instantes correspondientes a 83000 y 84000 pasos de DM se generan el cuarto y el quinto plano pentagonal (intervalos que corresponde con la ventana “4-5 pent.” de la figura 56). La cadena mantiene cinco anillos pentagonales hasta llegar al paso 89000, momento en el que se forma el sexto pentágono. En el paso 92000 encontramos ya siete pentágonos formando la cadena. La aparición del sexto y séptimo anillos se da en el intervalo etiquetado como “6-7 pent.” en la figura 56. Para finalizar la secuencia de formación de la

cadena, en la figura 59 se muestra la aparición del hexágono (coloreado en azul) al que antes hacíamos referencia y que se puede apreciar en la base de la cadena. Dicho hexágono aparece en el instante correspondiente a 94000 pasos de DM y se encuentra ubicado en el extremo opuesto de la cadena pentagonal que sufre la ruptura, que tiene lugar en el paso 95000 (figura 59).

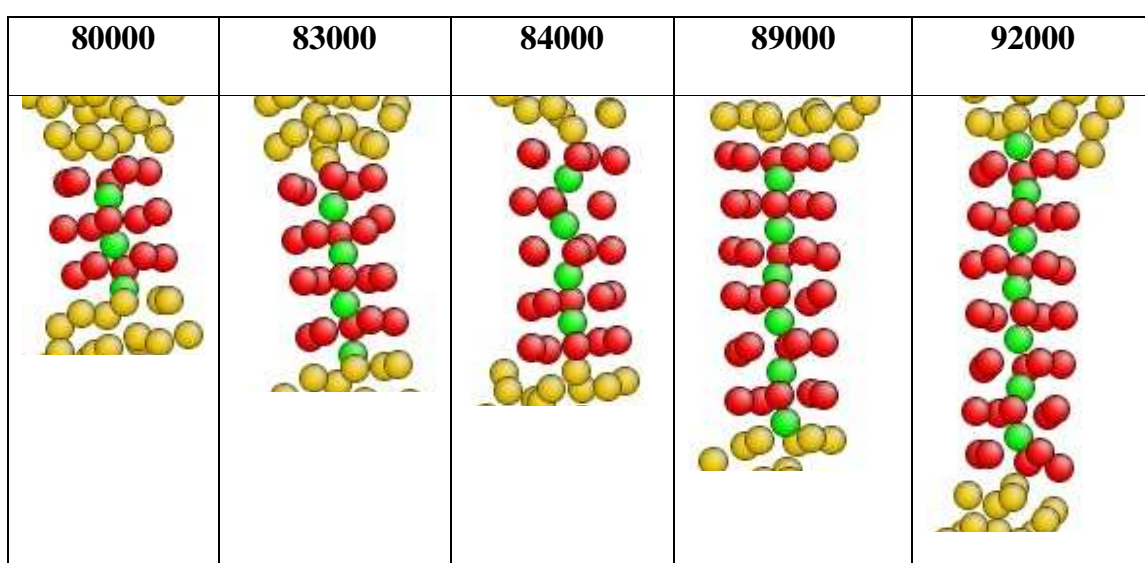


Figura 58. Continuación de la evolución de la cadena pentagonal mostrada en la figura 57. Estas escenas (en las que sólo se muestra la región de la cadena icosaédrica) muestran la aparición de los anillos pentagonales 4, 5, 6 y 7. Las diferencias de color sirven para resaltar las estructuras formadas.

La formación de la cadena icosaédrica o pentagonal mostrada en el conjunto de figuras 57-59 puede entenderse como un proceso en tres fases: (i) En primer lugar se comienza a nuclear una cadena pentagonal de por lo menos dos anillos pentagonales; (ii) en una segunda fase la cadena crece mediante ensamblado de unidades -1-5-; (iii) en la fase final aparece un hexágono en un

extremo de la cadena y se produce la ruptura por el extremo opuesto (para este caso específico).

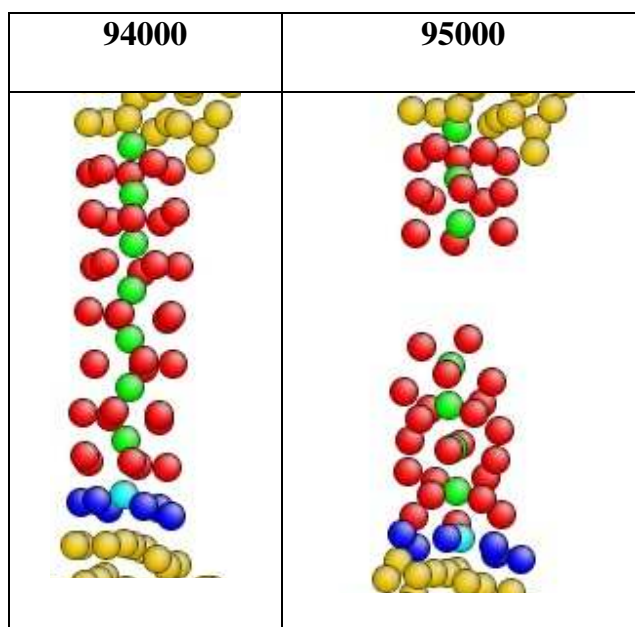


Figura 59. Continuación de la evolución de la cadena pentagonal mostrada en las figura 57 y 58. Estas escenas (en las que sólo se muestra la región de la cadena icosaédrica) muestra la aparición de un anillo hexagonal (átomos con color azul) en un extremo de la cadena y la posterior fractura de esta última. Las diferencias de color sirven para resaltar las estructuras formadas.

No está clara la conexión entre la aparición del anillo hexagonal y la ruptura de la cadena pentagonal, y establecer dicha conexión requeriría un análisis estadístico mucho más detallado. Sin embargo, si es posible proponer algunas causas por las que la cadena pentagonal se rompe. La cadena crece a partir de los átomos que ocupan las estructuras laterales del nanohilo, mediante un proceso en el que grupos -1-5- se incorporan a la cadena ya existente. Las regiones de las que la cadena se “alimenta” pueden ser cristalinas (a muy bajas temperaturas) o presentar cierto grado de desorden (sobre todo a altas temperaturas). En todo caso el conjunto de átomos involucrado en la creación de la nueva estructura -1-5- debe

sufrir un cambio de coordinación. En el caso del nanohilo pentagonal, la energía de cohesión es lo suficientemente grande como para que esta estructura se forme con relativa facilidad. Esta transición, desde luego, se ve favorecida por la presencia de cierto grado de desorden que permite la exploración de más configuraciones y permite encontrar un camino óptimo hasta la configuración final. Dado que el aumento de temperatura favorece la aparición de regiones desordenadas en el nanohilo, es evidente que la posibilidad de formar cadenas pentagonales aumenta a medida que la temperatura crece. Sin embargo, a medida que la cadena se hace más y más grande es evidente que el número de átomos disponibles en el sistema para seguir generando unidades -5-1- va decreciendo y en un momento dado es muy difícil seguir “alimentando” la cadena, por lo que ante la presencia de la tensión aplicada la cadena pentagonal se rompe. Además dicha ruptura se suele producir en los extremos de la cadena debido a que la estructura icosaédrica no se puede romper con facilidad.

## **6.6.- ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LAS CADENAS PENTAGONALES Y SECCIONES PRE-PENTAGONALES**

Como se ha comentado en otro capítulo, el visualizador AtomEye (Li 2003) mejora la identificación de las estructuras pentagonales, por medio del análisis 3D de imágenes generadas por Dinámica Molecular. Esta técnica nos permitirá observar más fácilmente los anillos pentagonales y analizar una serie de



parámetros asociados a la formación de los mismos. Se puede observar en la figura 45 que el arreglo de pentágonos rotados produce un tubo de sección constante, que puede ser visto también como una serie de icosaedros entrelazados (figura 60). Este tipo de estructuras son muy estables y no sólo se muestran en nanocontactos o “*clusters*” (García-Mochales 2008a) sino también en la naturaleza como ocurre con la estructura de la capsida de algunos virus (Crick 1956).

La primera herramienta que hemos usado del programa AtomEye ha sido la visualización de átomos y de los enlaces atómicos. Confirmando los resultados ya presentados anteriormente se puede ver que las estructuras icosaédricas están formadas por una cadena interior de átomos y una cobertura exterior de pentágonos que proporcionan al sistema una forma de tubo (figura 60). Dos anillos pentagonales sucesivos presentan una rotación relativa. Llegados a este punto merece la pena destacar que se ha observado que la formación de la cadena puede dar lugar a rotaciones de toda la cadena pentagonal. Este mecanismo permite adaptar la geometría de la cadena para optimizar el proceso de crecimiento de la nueva estructura -1-5-. En otras ocasiones la cadena como un todo presenta oscilaciones, de forma casi pendular, que permiten el mejor acoplo de la cadena pentagonal a la estructura de la que se alimenta. La estructura que se observa en esta simulación es idéntica a la que ha sido obtenida por otros autores (Sen 2002) y que se denomina cadena pentagonal tipo S (del inglés “*staggered*”),

que es mucho más estable que otras configuraciones en las que también aparecen anillos pentagonales.

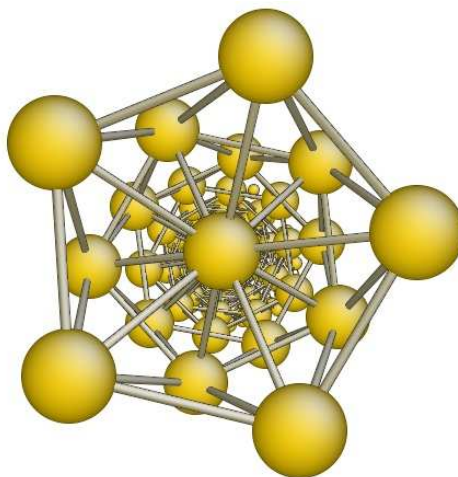


Figura 60. Corte transversal del nanohilo pentagonal o icosaédrico visualizado con el programa AtomEye. Se pueden observar los anillos pentágonos que muestran una rotación relativa y la cadena interior de átomos individuales. La estructura se asemeja a una serie de icosaedros entrelazados.

Como se ha discutido anteriormente la cantidad de anillos pentagonales que pueden añadirse a la cadena icosaédrica está limitada por el número de átomos disponibles en el paralelepípedo original. Esta limitación se refiere más a la forma en la que se define el sistema inicialmente que a la existencia de algún impedimento que surja debido a las propiedades de la cadena icosaédrica. Sin embargo, el equivalente experimental de esta situación sería la imposibilidad que tendrían los átomos para migrar o segregarse desde el volumen (material macroscópico), dando lugar a la detención del flujo de átomos que alimentan la cadena icosaédrica.

La presencia de zonas desordenadas en los extremos de la cadena icosaédrica puede favorecer el crecimiento de esta. Para saber si estas regiones desordenadas

existen en realidad, hemos analizado el conjunto de configuraciones obtenidas de la simulación antes de la ruptura intentando encontrar indicios de estas regiones no cristalinas. En la figura 61 se muestra un ejemplo donde el cuello se ha dividido en 5 zonas: las zonas etiquetadas “A” formadas por las capas congeladas que se ubican en los extremos del nanohilos, y que mantienen de manera forzada la estructura cristalina del material en volumen; las dos zonas etiquetadas “B” que presentan una gran variación en el número de coordinación (evidente en los distintos colores por átomo), que puede verse como un indicio de desorden en esta zona, siendo las zonas donde se van formando las unidades de tipo -1-5- ; y finalmente la zona “C” que corresponde a la cadena icosaédrica. En nuestras simulaciones se han llegado a observar cadenas de hasta 19 planos pentagonales.

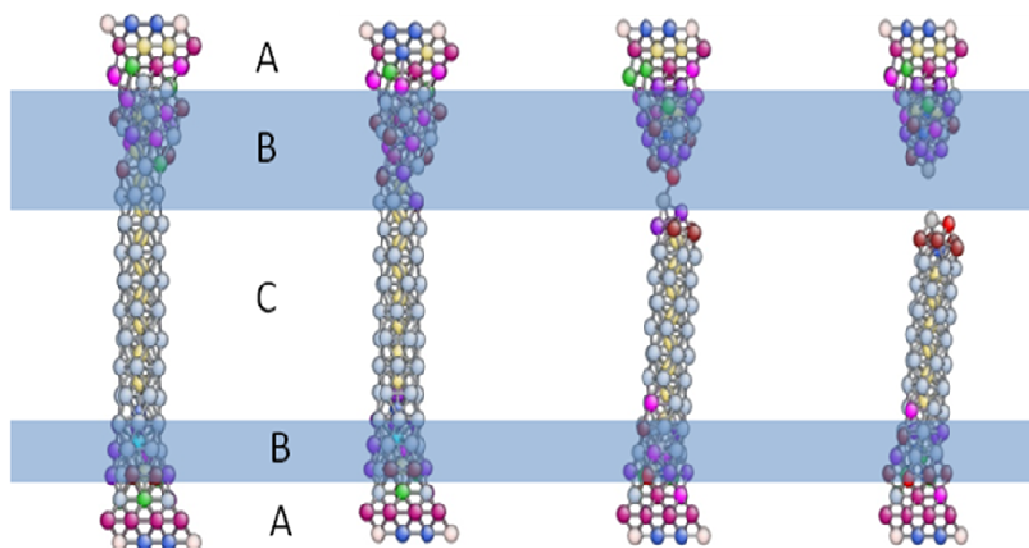


Figura 61. Cuatro configuraciones, visualizadas con AtomEye, correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica obtenida durante la deformación a lo largo de la dirección [100] de un hilo de cobre de tamaño tipo C a  $T=4K$ . La coloración indica el número de coordinación de cada átomo.. Se muestran las tres zonas en las que podemos dividir el nanohilo: región congelada (A), región con desorden (B) y región de formación de la cadena icosaédrica (C).

Las simulaciones realizadas sobre nanohilos de tamaño mayor (tipo A) muestran la creación de cadenas pentagonales de menor longitud que las obtenidas en los hilos de sección inicial más pequeña (tipo C). Muchas de las cadenas de sección cinco que forman pentágonos, son originadas a partir de estas cadenas de sección mayor que también son estables. Por lo tanto parece que con anterioridad a la cadena pentagonal debe existir una especie de estructura precursora estable con mayor sección. Esta estructura de capas (*“shells”*) se pueden explicar mediante la existencia de configuraciones “mágicas” de mayor estabilidad y se han reportado en distintos materiales (Medina 2003; Yanson 1998; Mares 2004, 2005, 2007). En el capítulo 7 se demuestra que estas estructuras de tipo capa estable se producen durante la evolución de la ruptura del cuello.

Hemos considerado de interés conocer si las cadenas pentagonales que se generan en el caso de nanohilos con un tamaño inicial grande (de tipo A) se forman a partir de otras estructuras que hemos denominado “secciones pre-pentagonales”. Si esto es así, es evidente que si comenzásemos la ruptura en una sección inicial similar a la de la configuración “pre-pentagonal”, tendría como resultado una mayor probabilidad de obtención de cadenas icosaédricas. De esta forma se podría explicar la razón por la que la sección inicial de tipo C presenta una mayor probabilidad de producción de cadenas pentagonales.

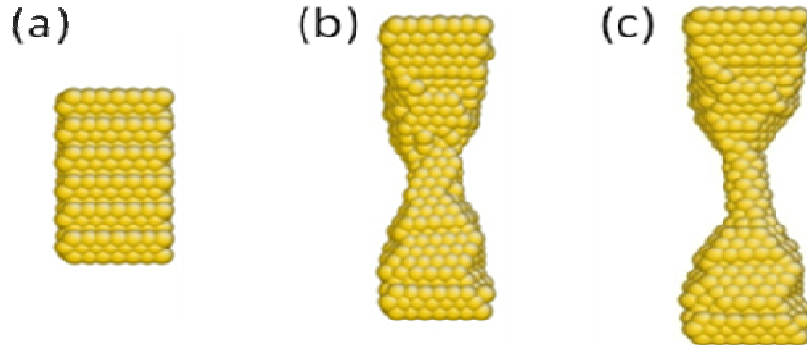


Figura 62. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica obtenida durante la deformación a lo largo de la dirección [111] de un hilo de cobre de tamaño tipo A (1008 átomos) a  $T=4K$  (a) Paralelepípedo original. (b) Configuración correspondiente a  $S_m=12$ . (c) Configuración con la cadena pentagonal totalmente formada.

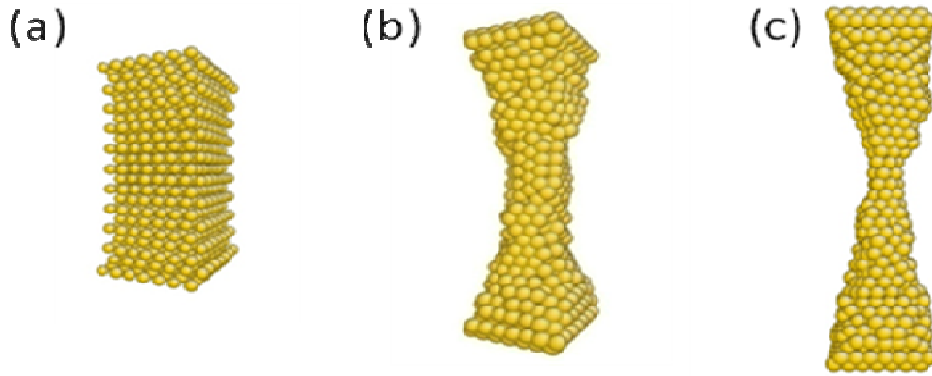


Figura 63. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica obtenida durante la deformación a lo largo de la dirección [100] de un hilo de cobre de tamaño tipo A (1029 átomos) a  $T=4K$  (a) Paralelepípedo original. (b) Configuración correspondiente a  $S_m=12$ . (c) Configuración con la cadena pentagonal totalmente formada.

A continuación (figuras 62, 63, 64 y 65) analizaremos algunas secuencias de diferentes eventos de ruptura obtenidos para el cobre con distintas temperaturas y orientaciones de estiramiento. En la figura 62 se observan tres escenas para un nanohilo de cobre (tamaño A) deformado en la dirección [111], a  $T=4 K$ . Se observa como existe (figura 62 (b)) una estructura con una sección transversal cercana a  $S_m \sim 12$ , que se forma antes de que aparezcan las cadenas pentagonales.

La figura 63 muestra tres escenas obtenidas para la ruptura de un nanohilo de cobre (tamaño A) deformado en la dirección [100], a  $T=4$  K. Se observa el mismo comportamiento: la cadena icosaédrica (figura 63 (c)) aparece tras haberse detectado una configuración favorable con  $S_m \sim 12$  (figura 63 (b)). Por lo general la duración de las estructuras con  $S_m \sim 12$  es mucho más pequeña que la de las cadenas icosaédricas ya que suelen observarse durante periodos de tiempo que son diez veces inferiores a los que se han medido para las cadenas pentagonales.

La figura 64 muestra dos escenas del alargamiento de un nanohilo mientras mantiene la sección  $S_m \sim 12$ , (figuras 64 (a) y 64 (b)), mientras que en la tercera escena (figura 64 (c)), se muestra el cuello icosaédrico totalmente formado.

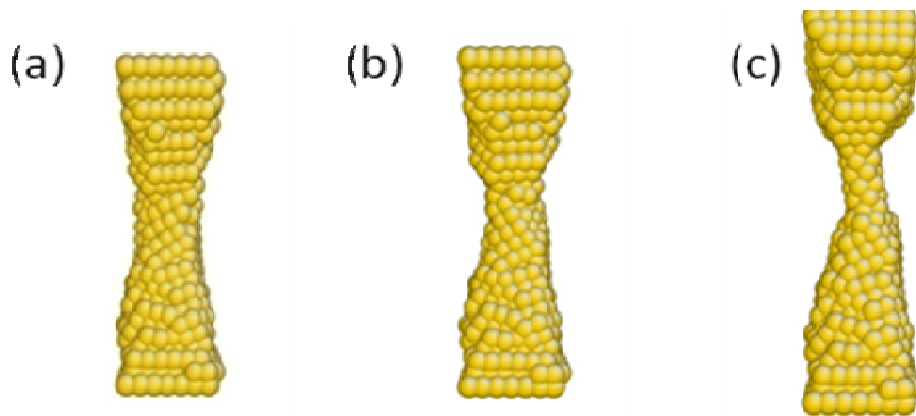


Figura 64. Tres configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica obtenida durante la deformación a lo largo de la dirección [100] de un hilo de cobre de tamaño tipo A (1029 átomos) a  $T=4$ K (a) y (b) Dos configuraciones de diferente longitud correspondientes a  $S_m=12$ . (c) Configuración con la cadena pentagonal totalmente formada..

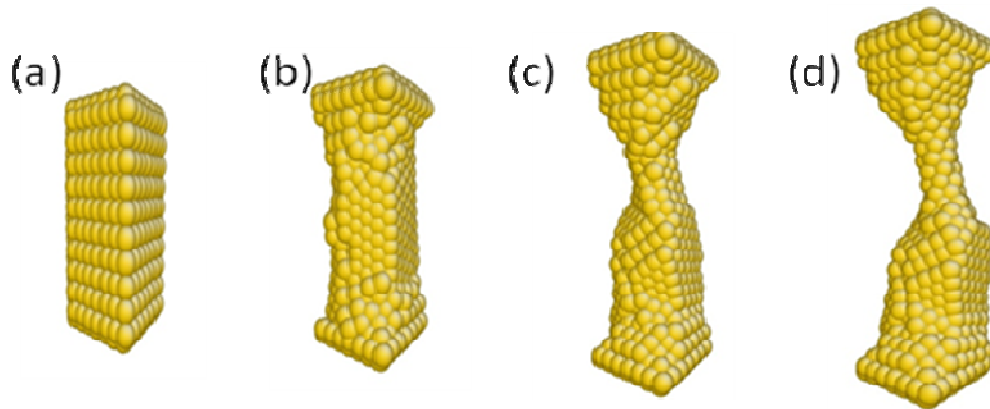


Figura 65. Secuencia de cuatro configuraciones correspondientes a la formación de una larga cadena icosaédrica obtenida durante la deformación a lo largo de la dirección [100] de un hilo de cobre de tamaño tipo A (1029 átomos) a  $T=4K$  (a) y (b) Dos configuraciones de diferente longitud correspondientes a  $S_m=12$ . (c) Configuración con la cadena pentagonal totalmente (a) Configuración inicial. (b) Estructura tubular correspondiente a una sección a  $S_m>12$ , (c) Estructura correspondiente a la sección  $S_m=12$ . (d) Cadena icosaédrica en su máxima elongación.

La figura 65 muestra la evolución del nanohilo inicial (figura 65 (a)) hasta convertirse en una estructura en la que aparece un tubo pentagonal (figura 65 (d)). Si se observa detenidamente la figura 65 (d), junto con la cadena icosaédrica aparece una estructura que es remanente de una configuración anterior (figura 65 (b)) que tenía una sección  $S_m>12$ . Dicha estructura también aparece cuando la sección mínima toma el valor  $S_m=12$  (figura 65 (c)).

Para visualizar que sucede en estas secciones que hemos denominado pre-pentagonales, realizamos un corte en la parte más angosta del cuello y observamos la estructura de esa sección. Como se puede observar estas secciones no forman una cadena en todo su sentido, sino una sección de una morfología ordenada. En la figura 66, se muestra el corte transversal de la figura 64, para una sección cercana a 12. se aprecia un rectángulo con una sección entre 12 y 15 átomos, los tres átomos en la figura de la izquierda a) están fuera del plano de los doce átomos

(tres átomos superiores), la figura de la derecha b) es una rotación del mismo cuello para mostrar los tres átomos fuera del plano

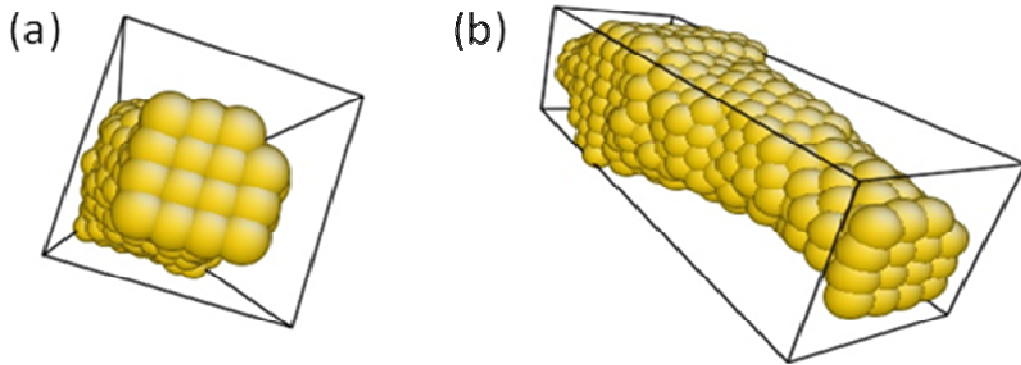


Figura 66. Corte transversal de la sección  $S_m=12$ , para la secuencia de ruptura mostrada en la figura 64, antes de romper y producir posteriormente la cadena icosaédrica. Nanohilo de cobre de tamaño inicial A (1029 átomos), estirado a 4K en la dirección [100].

Si observamos otras orientaciones podremos apreciar algunas de las formas que toman los átomos en la sección mínima, basados en la figura 62, donde se hace una ruptura en orientación [111] para el cobre a 4 K, realizamos un corte transversal, donde se puede apreciar un arreglo especial de átomos (figura 67), esta sección es muy estable y aparece como un pico en el histograma de sección mostrado en la figura 16. Para confirmar si toda ruptura que forma cadenas pentagonales, pasa por secciones pre-pentagonales determinadas, debemos citar los trabajos que explican la ordenación de estas secciones, basados en modelos de capas (Guerrero 2004; Medina 2003). Un estudio más profundo de estos modelos y la relación con nuestros resultados se muestra en el capítulo 7.



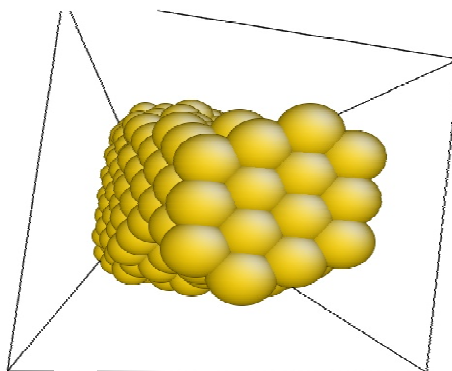


Figura 67. Corte transversal de un cuello de cobre, estirado en la dirección  $[111]$  a 4 K. Se puede apreciar un arreglo de átomos no cuadrado como los observados en orientaciones  $[110]$  y  $[100]$ .

## **6.7.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CUELLOS: MÁS ALLÁ DE LA DETERMINACIÓN DE LAS FUERZAS.**

Un código de DM permite incorporar muchas subrutinas capaces de determinar ciertas propiedades de interés a partir del conocimiento de las posiciones, velocidades y fuerzas que en cada instante caracterizan la dinámica de cada partícula. Muchas de estas propiedades permiten caracterizar la mecánica del nanocontacto de una forma más profunda que la caracterización que se logra con el cálculo de la fuerza sobre los soportes laterales. Precisamente en este apartado vamos a abordar el estudio de algunos parámetros que nos permitirán completar nuestra visión de la formación de la cadena icosaédrica en las últimas fases de ruptura de los nanocontactos. Los parámetros estudiados son: la coordinación atómica local, la centro-simetría, la deformación cortante y el parámetro de von Mises.

La coordinación atómica (CA) se define como el número de primeros vecinos que tiene un átomo dado en su entorno. Esta cantidad se determina mediante la identificación de los átomos que hay dentro de una esfera de un radio escogido de forma apropiada y con centro en el átomo que se está analizando. La representación gráfica de la CA se realiza mediante una escala de colores en la que cada color simboliza una coordinación dada. En nuestro caso hemos elegido una paleta de colores en las que el color café claro muestra aquellos átomos centrales (con 12 vecinos, 5 por cada anillo pentagonal continuo, y los dos vecinos más cercanos de la cadena central), y el color azul claro los superficiales con 8 vecinos (figura 68 y 69).

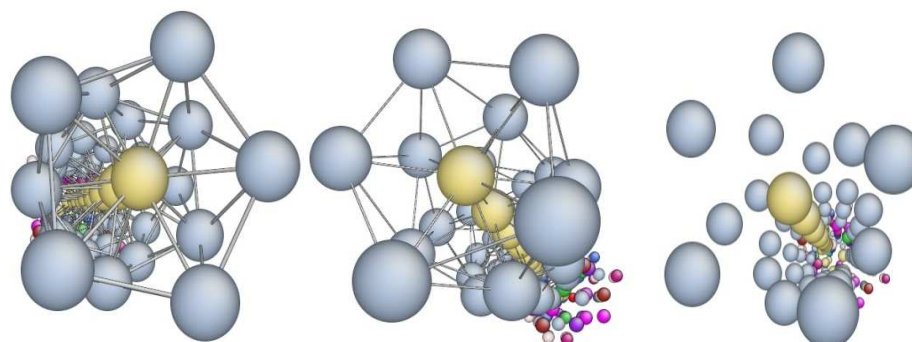


Figura 68. Visualización de la coordinación atómica (CA) en una nanocadena pentagonal. Cada color representa un número de coordinación: color café claro para las zonas de elevada coordinación (cadena interior) y café azul para las zonas de menor coordinación (superficie). Cobre 4 K, estirado en la dirección [100], tamaño C

La distribución de la CA nos permite observar y definir las tres zonas distintas que aparecen durante la fase final de estiramiento del cuello, cuando aparece la cadena pentagonal. En la figura 69, se muestra una parte de la secuencia de ruptura estudiada anteriormente, y al lado un acercamiento en el cuello en sí. La CA en la cadena pentagonal es la esperada pero se observa como toma valores muy variados en la región de transición entre la cadena pentagonal y las capas congeladas.

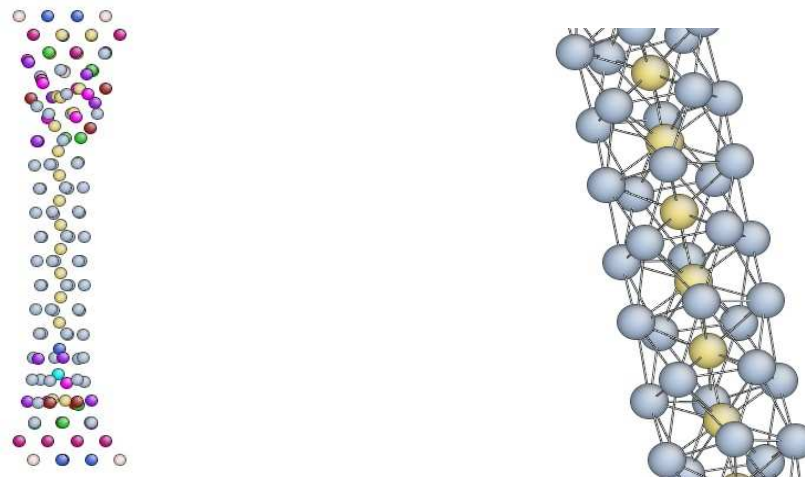


Figura 69. Visualización de la coordinación atómica (CA) en una nanocadena pentagonal. Cada color representa un número de coordinación. El cuello muestra un grupo de átomos centrales con la misma coordinación, y la estructura externa de pentágonos formada por átomos con la misma coordinación. Este parámetro nos sirve para mostrar las distintas regiones del cuello como se presentó en la sección anterior. La figura de la derecha es una ampliación de la cadena pentagonal. Cobre 4 K, estirado en la dirección [100], tamaño C

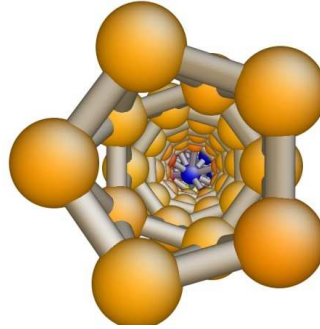


Figura 70. Representación del parámetro de centro-simetría por átomo. Se muestran solamente los átomos de la superficie del pentágono, los centrales se han borrado para visualizar la estructura regular del interior de la cadena. Cobre 4 K, estirado en la dirección [100], tamaño C.

Otra cantidad que se puede determinar para cada átomo es su coeficiente o parámetro de centro-simetría (CS). El parámetro de centro-simetría es usado para caracterizar el grado de simetría de inversión de un átomo con respecto a su entorno local. La CS permite conocer si el entorno de un átomo mantiene la cristalinidad que se espera y permite detectar inversiones de simetría, planos de cizalla, y posibles fracturas en un sólido. En la figura 70 se muestra el cuello pentagonal y la centro simetría por átomo, apreciándose como todos los átomos que conforman la cadena tienen el mismo color, este se debe a que tienen la misma centro-simetría, siendo su distribución uniforme y continua en el cuello. Los átomos centrales han sido eliminados para ver el tubo hasta su base. La visualización de centro simetría sólo sirve en este caso para mostrar la robustez de la cadena pentagonal, que no presenta defectos ni fracturas.

Una cantidad física que tiene mucho interés en los estudios mecánicos es conocer el grado de deformación local que sufre el nanohilo. Podemos entonces buscar la deformación sufrida por la geometría local en el entorno de cada átomo

del nanohilo. Para calcular este parámetro se usan únicamente las posiciones de los átomos, que permiten determinar la denominada matriz de transformación local ( $\mathbf{J}_i$ ) a partir de la minimización de la siguiente expresión (Shimizu 2007):

$$\sum_{j \in N_i^0} |d_{ij}^0 \mathbf{J}_i - d_{ij}|^2 \rightarrow \mathbf{J}_i = \left( \sum_{j \in N_i^0} d_{ij}^{0T} d_{ij}^0 \right)^{-1} \left( \sum_{j \in N_i^0} d_{ij}^{0T} d_{ij} \right) \quad (6.3)$$

Donde  $d_{ij}^0$  es el vector de posición relativa entre los átomos  $i$  y  $j$  para una cierta configuración de referencia,  $d_{ij}$  es el vector que define la posición relativa entre los mismos átomos en la configuración que se desea estudiar, y  $N_i^0$  es conjunto de átomos que son primeros vecinos del átomo  $i$ . Para cada  $\mathbf{J}_i$ , la matriz de deformación Lagrangiana local para cada átomo, se define como:

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_i \mathbf{J}_i^T - \mathbf{I}) \quad (6.4)$$

A partir de esta matriz podemos calcular el coeficiente de deformación cortante  $\eta_s$ ,

$$\eta_m = \frac{1}{3} \text{Tr} \boldsymbol{\eta}$$

$$\eta_s = \sqrt{\frac{1}{2} (\text{Tr}(\boldsymbol{\eta} - \eta_m \mathbf{I}))^2} \quad (6.5)$$

donde  $\eta_m$  es la diagonal de la matriz  $\boldsymbol{\eta}$ , y  $\eta_s$  muestra como una medida de la deformación de la estructura de átomos al realizar el estiramiento en el nanocontacto. En los conjuntos de figuras 71-74, y 77-78 se muestran los resultados del cálculo de la deformación sobre diferentes nanocontactos. Este

parámetro nos muestra la distribución de fuerzas en el cuello, así se logra tener información sobre la intensidad con la que cada átomo se opone o favorece el estiramiento, describiendo la estabilidad de la cadena frente a la aplicación de una fuerza. Esta información es más valiosa que la fuerza promedio medida sobre los soportes congelados.

Las secuencias mostradas en las figuras 71 a 74, corresponden a la deformación a lo largo de la dirección cristalográfica [100] de un nanohilo de cobre con tamaño C a una temperatura  $T=4K$ . En estas figuras se muestra toda la evolución de un nanohilo, desde su forma inicial de paralelepípedo hasta su fractura. La barra con la escala de colores que se muestra al lado de cada configuración mide el módulo de deformación cortante asociado a cada átomo, como forma de estimar el grado de deformación local: los átomos cuyo entorno sufre una gran deformación se colorea en colores cálidos (cercaos al rojo) mientras que los átomos cuyo entorno sufre poca alteración se colorean en tonos fríos (cercaos al azul). En la parte superior de cada configuración se coloca un número que etiqueta la escena, y entre paréntesis se muestra el rango de valores que toma el módulo de deformación cortante para cada escena.

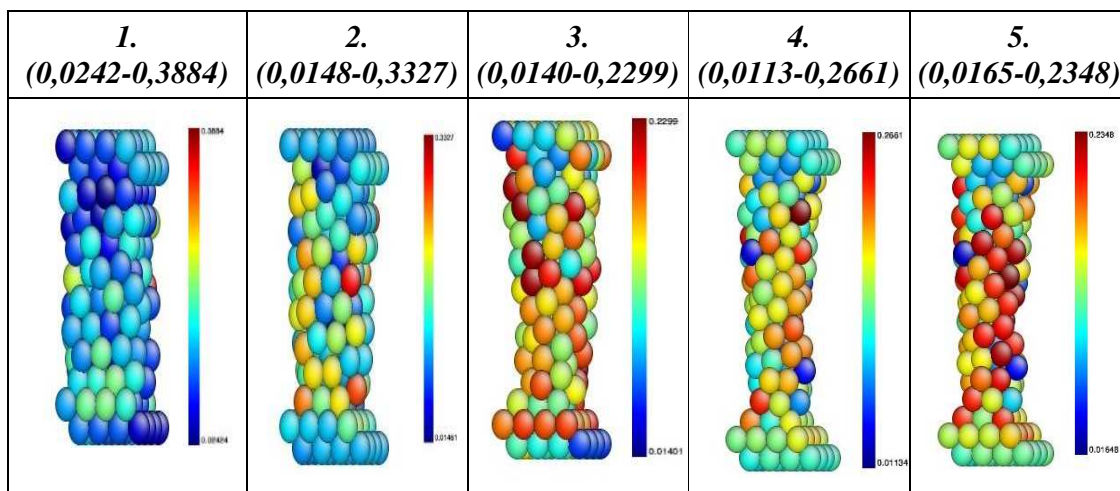


Figura 71. Secuencia correspondiente a las escenas 1-5 que muestran la deformación a lo largo de la dirección cristalográfica [100] de un nanohilo de cobre con tamaño C a una temperatura  $T=4K$ . La coloración corresponde al módulo de deformación cortante en cada átomo. En la parte superior de cada configuración se indica el número que etiqueta cada escena, y entre paréntesis se muestra el rango de valores que toma el módulo de deformación cortante para cada escena concreta.

Se aprecia que al iniciar el estiramiento los átomos comienzan a sentir la deformación cortante (“*shear strain*” en inglés) , pasando del azul en la imagen inicial de la secuencia al color amarillo, naranja y rojo en el centro (figura 71). En las cinco escenas iniciales de esta primera secuencia la deformación aumenta, concentrándose especialmente en la zona central del nanohilo. Esto se evidencia en el cambio del color hacia el rojo de los átomos centrales. La figura 71 corresponde a la evolución del nanohilo hasta momentos antes de que se comience a formar la cadena icosaédrica. La distribución de deformaciones varía mucho hasta que tiene lugar la aparición del primer anillo pentagonal. Esto se pone manifiesto comparando la última escena (número 5) de la figura 71 con la primera escena (la número 6) de la figura 72, en la que la zona central pasa de mostrar colores cálidos (escena 5) a colores fríos (escena 6). Precisamente esta segunda

secuencia mostrada en la figura 72 es la que muestra la formación de la cadena pentagonal. Las escenas han sido elegidas de forma que en cada una de ellas aparece un nuevo anillo pentagonal.

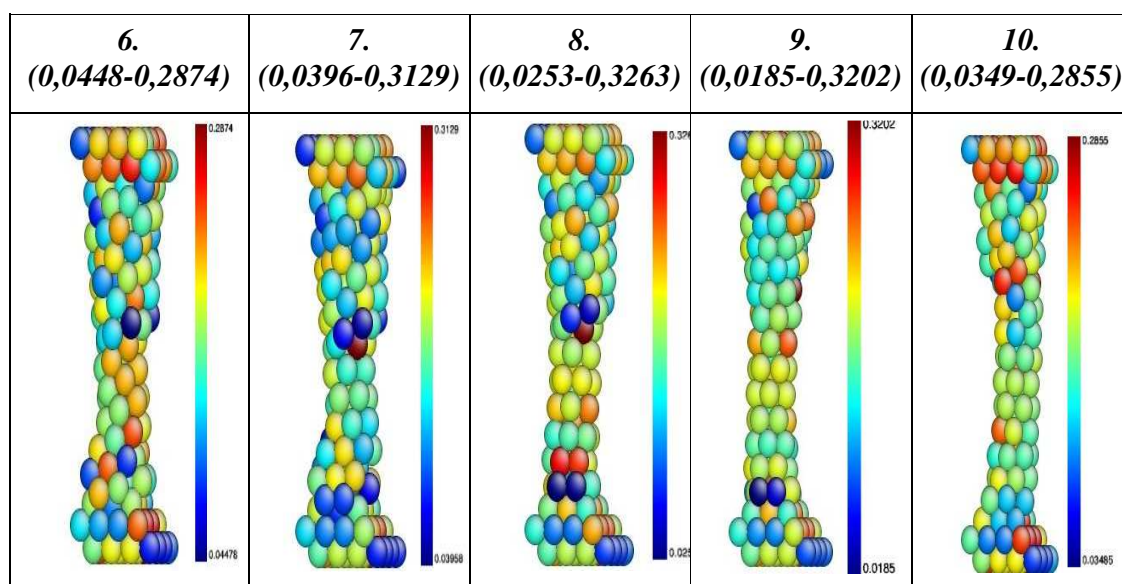


Figura 72. Secuencia correspondiente a las escenas 6-10 en las que se muestra la continuación del proceso de deformación mostrado en la figura 71. Obsérvese que la formación de la cadena pentagonal reduce la deformación (“strain”) en la zona central. Cada escena de esta secuencia corresponde al momento en el que un nuevo anillo pentagonal se añade a la cadena icosaédrica.

Cuando comienza la secuencia mostrada en la figura 72, encontramos una configuración (escena 6), en la que los átomos de la región central rebajan el grado de deformación tras adecuarse a una estructura icosaédrica. A partir de este momento es cuando comienza a aumentar la longitud de la cadena “alimentándose” de los átomos que están ubicados en las regiones de contacto entre la cadena pentagonal y el resto del nanohilo. Siguiendo la escena se puede apreciar como el color verde se mantiene mayoritariamente para todos los



átomos que forman el nanocuello pentagonal, indicando que el nivel de deformación se sitúa en valores medios en comparación con el resto del sistema, y que además dicha deformación se encuentra bien repartida a lo largo de la cadena icosaédrica. Esto se puede entender fácilmente si pensamos que la cadena icosaédrica se comporta como una banda elástica uniforme que está sometida continuamente a la tensión que se aplica en los extremos del sistema que estamos estudiando la deformación.

Entre las escenas 11 y 15 (ver la figura 73), el cuello icosaédrico parece que ya ha alcanzado su máxima longitud y no puede seguir creciendo a costa de los átomos del entorno. En estas escenas se observa que el nanocuello aumenta paulatinamente su deformación, siempre de forma homogénea, y acumula parte de la tensión que se aplica en los extremos congelados del sistema. Este aumento homogéneo de la deformación se hace evidente al observar el cambio de la coloración (verde  $\rightarrow$  amarillo  $\rightarrow$  naranja) de los átomos del nanohilo icosaédrico. También se puede afirmar que parece que esta estructura central es la que soporta gran parte de la fuerza aplicada en los extremos.

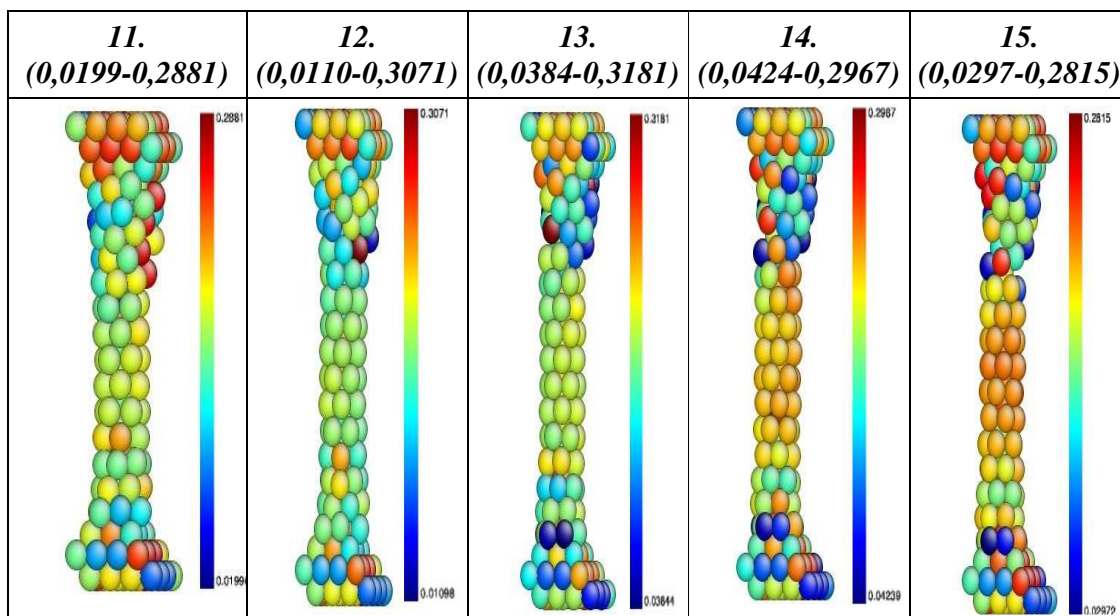


Figura 73. Secuencia correspondiente a las escenas 11-15 en las que se muestra la continuación del proceso de deformación mostrado en las figuras 71 y 72.

. Finalmente, en las escenas 16 y 17 mostradas en la figura 74, se produce la ruptura de la cadena pentagonal tras haber aumentado su nivel de deformación de forma constante en las escenas anteriores. En la escena 15 ya se observa cómo se produce el aumento de la deformación en la zona de conexión entre la parte superior del nanohilo pentagonal y el resto del sistema. En concreto se observa la existencia de un átomo que pasa a tener color rojo con respecto de la escena 14, y que comienza a acumular la mayor parte de la deformación. Sorprendentemente, otros de sus vecinos pasan a acumular escasa deformación. Podemos afirmar que la zona en la que inicia la ruptura se caracteriza por la existencia de fuertes fluctuaciones del parámetro de deformación. En la escena 16 ya se ha producido la ruptura de la cadena pentagonal y la unión entre las dos partes del nanohilo se efectúa a través de una configuración de tipo dímero como las descritas en

capítulos anteriores. Dicho dímero acumula la mayor parte de la deformación del sistema (precisamente porque le resulta fácil absorber el estiramiento al que sometemos al sistema). El nanohilo pentagonal remanente ya no sufre posteriores deformaciones (coloración azul), reajusta las distancias entre los anillos al soportar menos tensión y se convierte en una estructura estable con forma de punta. En la escena 17 la ruptura del sistema se ha completado. Es importante mencionar que la estructura con forma de punta, resultante del proceso de ruptura puede tener su utilidad en microcopia STM o como emisor de efecto campo, debido a su forma tan alargada.

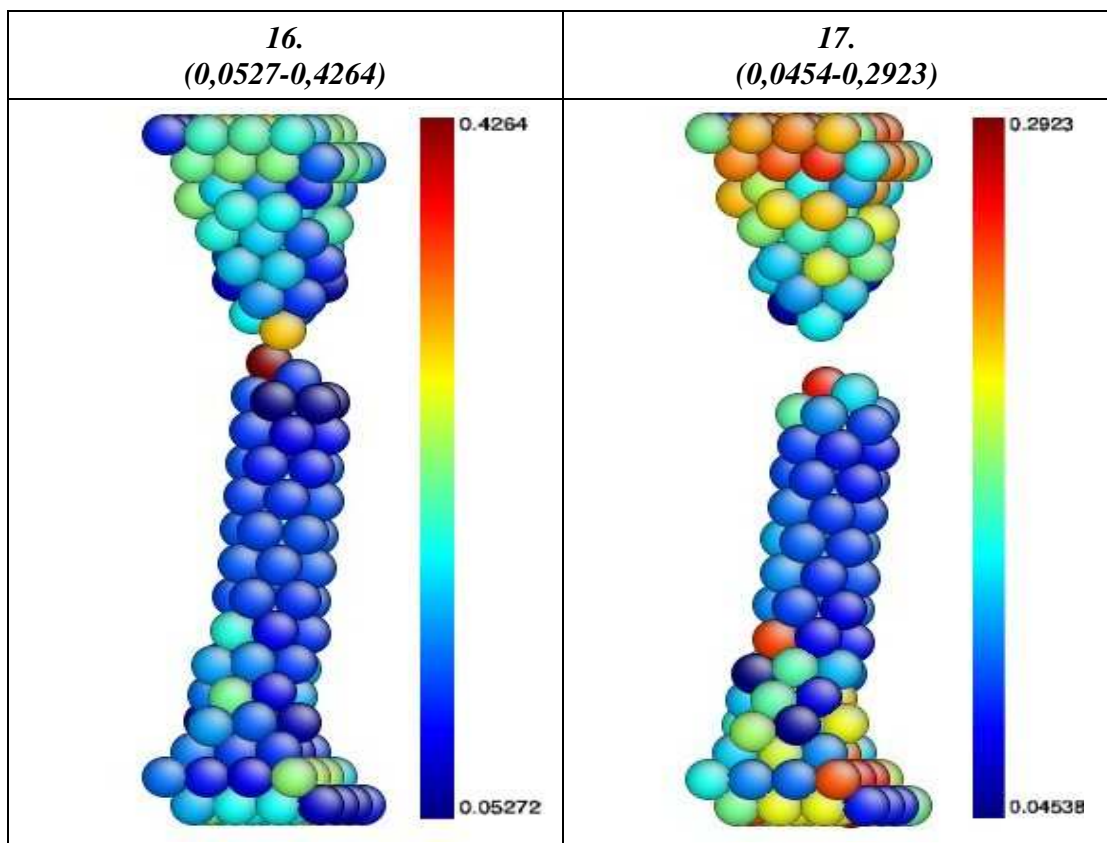


Figura 74. Secuencia correspondiente a las escenas 16-17 en las que se muestra la finalización del proceso de ruptura mostrado en las figuras 71-73.

El análisis de deformación nos permite comparar nuestros resultados con aquellos obtenidos por otros grupos que no usan estadística de rupturas, sino que basan sus análisis en unas pocas rupturas individuales o en la descripción de nanocontactos estables (Sutrakar 2008 y 2009; Amorim 2007; Klavsyuk 2004; Diao 2003). En los trabajos mencionados no existe la aproximación estadística de la que nosotros hemos sido pioneros, y los estudios se realizan midiendo la fuerza y la morfología una única cadena producida al estirar o estabilizar la misma por distintos métodos.

Con la intención de tener una mejor interpretación de nuestros resultados vamos a elegir dos átomos ubicados en diferentes zonas del cuello y determinar el coeficiente de deformación cortante en cada uno. En la figura 75, se muestra dicho coeficiente para dos átomos pertenecientes al cuello, uno ubicado en el interior de la cadena pentagonal y otro de la superficie (formando parte del anillo pentagonal), ambos forman parte del primer pentágono que aparece como estructura 1-5 durante la ruptura. Se muestra la evolución de la deformación local desde que se forma el primer anillo pentagonal hasta la ruptura del nanohilo. En el eje horizontal mostramos el tiempo de referencia (donde cada unidad de tiempo corresponde a 1000 pasos de dinámica molecular, que es el intervalo de tiempo esperado para almacenar las configuraciones elegidas para el análisis). En la parte superior de la figura se han colocado los números que identifican las diferentes escenas mostradas en las figuras 71 a 74. Desde la escena 6 a la 9 se observa una variación en el coeficiente de deformación cortante, pero al llegar a formarse la

cadena, la variación de la deformación disminuye y permanece estable. Esto significa que el nanohilo pentagonal resiste el estiramiento sin aumentar demasiado la distancia entre dos anillos pentagonales consecutivos. Antes de darse la ruptura de la cadena icosaédrica la deformación del enlace, para los átomos sonda, aumenta (escenas 13 a 14), para disminuir en la escenas 15-17, justo antes de la ruptura total del cuello.

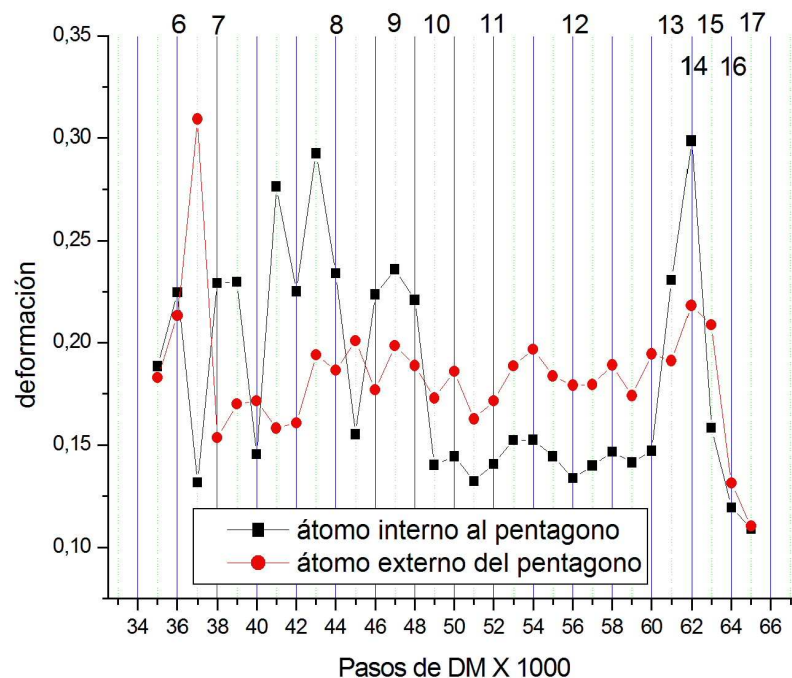


Figura 75. Evolución del coeficiente de deformación cortante (“*shear strain modulus*”) para un átomo situado en el eje de la cadena icosaédrica (cuadrados negros), y un átomo de los que forman el anillo pentagonal (círculos rojos), para el proceso de ruptura mostrado en las figuras 71-74. Ambos átomos pertenecen al primer anillo pentagonal formado durante el proceso de estiramiento. Se muestra la deformación desde que aparece el primer pentágono hasta la ruptura completa del nanohilo.

Otros grupos han enfocado sus estudios en la determinación de la relación entre deformación global y la tensión (*stress- strain curves*) encontrando para cadenas individuales de cobre comportamientos similares a los que hemos mostrado anteriormente (Sutrakar 2008 y 2009; Amorim 2007).

## **6.8.- UN VISTAZO A LO QUE OCURRE EN LA SECCIONES GRANDES.**

Una de las perspectivas de este trabajo es poder obtener por medio de experimentos simulados, las condiciones con las cuales pudiesen producirse cadenas atómicas de sección fina (nanométrica), que sean estables a temperatura ambiente. Se investiga para ello la estabilidad de las cadenas con la variación en la orientación inicial, temperatura, etc. Para aumentar la longitud de las cadenas pentagonales observadas en nanohilos de tamaño C, se ideó aumentar el tamaño inicial de forma que hubiese más átomos que pudiesen formar parte del tubo (teniendo una mayor zona de tipo B, figura 61, que es la única fuente posible que aporta átomos a la cadena). Como se ve en la figura 74, una de las limitaciones es que a partir de cierto momento hay pocos átomos libres que puedan pasar a formar parte de la cadena icosaédrica (esto se debe a que la mayoría están muy aferrados a las capas congeladas, zona A en la figura 61).

En el presente punto estudiamos que sucede con la fuerza y la tensión en estos cuellos con una sección inicial gruesa (nanohilo de tipo A). La figura 76 muestra dos configuraciones correspondientes a una misma ruptura en dos momentos de la evolución de un nanohilo de cobre de tamaño A (1029 átomos), a una temperatura de 175 K, y que es deformado según la dirección [100]. Los momentos elegidos corresponden al instante anterior a la formación del tubo pentagonal y al punto en el que, estando ya formado el nanohilo pentagonal, éste alcanza su máxima deformación.

Podemos observar que mientras el tubo no está formado, la distribución de tensión es cuasi uniforme (menos en los extremos donde el color amarillo representa el aumento de tensión en esta zona), y cuando se forma el cuello icosaédrico la tensión es mayor en ese cuello. Esto se aprecia en los átomos pintados en color naranja y amarillo que se encuentran en el centro de la figura (imagen derecha de la figura 76).

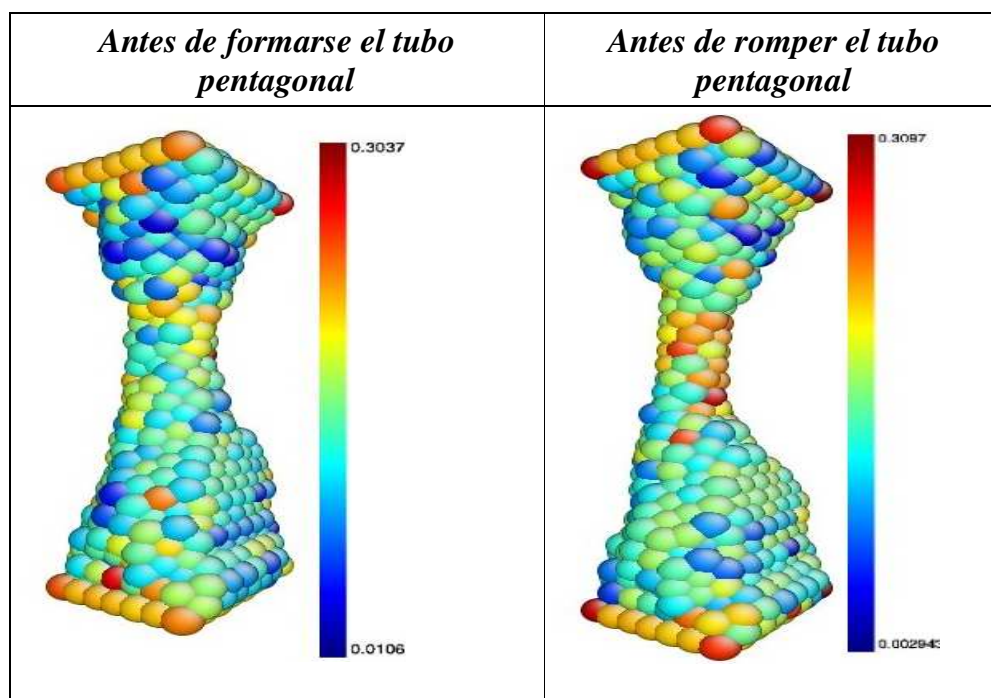


Figura 76 Mapa de las deformaciones de un cuello de cobre (con un tamaño inicial de 1029 átomos, tipo A), que es estirado a una temperatura 175 K a lo largo de la dirección cristalina [100]. Se observa como el parámetro de deformación aumenta al formarse la cadena pentagonal, resistiendo el estiramiento.

Comportamientos similares ocurren para otras experiencias de ruptura de nanohilos de sección inicial grande (tamaño A). Dos ejemplos se muestran en la figura 77, donde se representa el mapa de deformaciones correspondientes a dos procesos independientes de ruptura. Se observa en ambos casos un aumento de

tensión en la región del cuello icosaédrico (coloreada con colores más vivos) en relación con lo que ocurre en el resto del nanocontacto. Esto quiere decir que estas estructuras icosaédricas están soportando directamente una gran parte de la fuerzas aplicadas sobre las caras externas congeladas. A su vez se demuestra que las estructuras permanecen estables como ya ocurría con las cadenas observadas en los procesos de ruptura de los nanohilos de tamaño C.

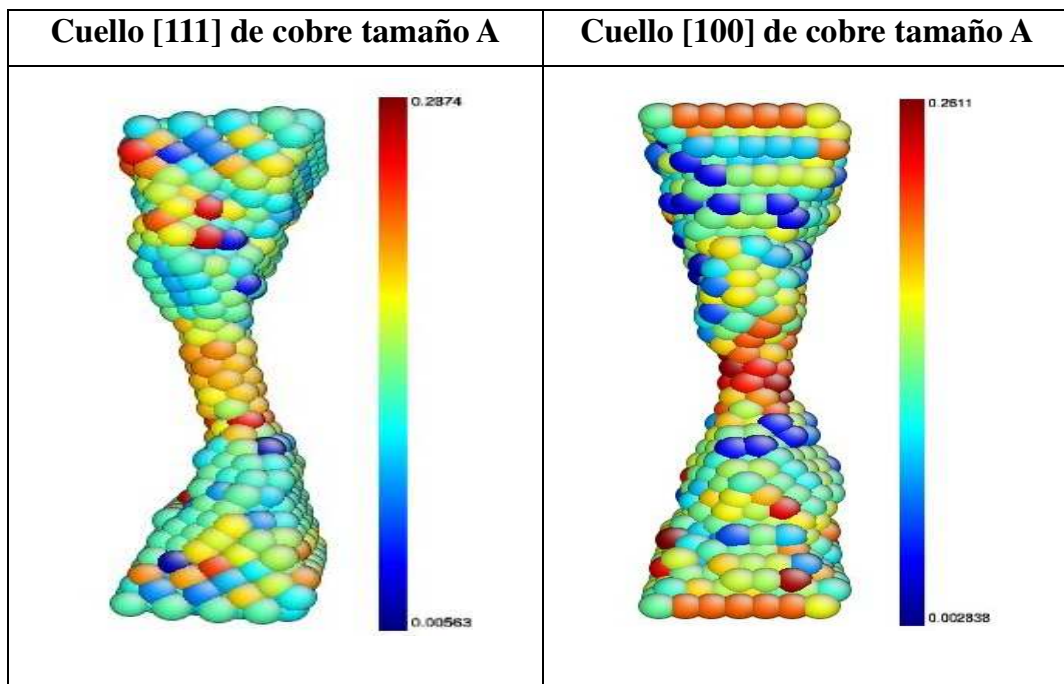


Figura 77. Representación de los mapas de deformación en las cadenas pentagonales producidas durante el estiramiento de dos nanohilos independientes de cobre de sección inicial grande (tipo A) a lo largo de la dirección [111] (figura izquierda) y en la dirección [100] (figura derecha) a un temperatura de 4K. La barra de colores es la escala para los valores del modulo de deformación (se indican los valores mínimo y máximo).



## 6.9.- EL CRITERIO DE VON MISES

Para obtener más información sobre lo que sucede al formarse el cuello, y en especial las cadenas pentagonales, usaremos el criterio de von Mises (Kerguignas 1980). Este criterio nos habla sobre la plasticidad de las regiones que forman la estructura dentro del nanocontacto. La plasticidad es una propiedad que está relacionada con la capacidad de los átomos para poder “fluir” de una zona a otra de manera irreversible durante la aplicación de una tensión.

Para llevar a cabo este estudio se sigue el mismo principio que el usado para el cálculo del tensor de deformación: por medio de los desplazamientos de los átomos se calcula el parámetro de von Mises ( $\eta_i^{\text{Mises}}$ ) y se representa en diferentes colores sobre cada átomo, pasando del color azul oscuro ( $\eta_i^{\text{Mises}}=0$ ), al rojo oscuro (máximo local del parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$ ). El análisis que aquí presentamos sólo se realiza para los nanohilos de tipo A (tamaño grande), ya que para tamaños menores la poca cantidad de átomos hace imposible visualizar nítidamente zonas en las que el parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$  tiene fuertes variaciones. Además hemos observado que para altas temperaturas, la plasticidad es mayor y el desorden también apantalla cualquier fenómeno que se pueda observar con mediante la elaboración de mapas del parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$ .

El parámetro de Von Mises se define como la medida de la deformación inelástica local, y es expresado como (Shimizu 2007):

$$\eta_i^{Mises} = \sqrt{\eta_{yz}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{xy}^2 + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}} \quad (6.6)$$

Donde  $\eta_{xx}$ ,  $\eta_{xy}$ ,  $\eta_{xz}$ ,  $\eta_{yz}$ ,  $\eta_{zz}$ ,  $\eta_{yy}$ , son elementos de la matriz  $\eta_i$  calculada a partir de la ecuación 6.4.

En las figuras 78 a la 81 se aprecia el cambio en el parámetro  $\eta_i^{Mises}$  en distintas secuencias. Todas las secuencias que se muestran corresponden a la deformación de nanohilos de cobre (sección inicial A). La primera secuencia (figura 78) muestra 6 escenas (no equiespaciados en el tiempo) de la ruptura. Las escenas con números 1, 3 y 5 muestran varios colores a lo largo del cuello, lo que significa que existen zonas con diferente plasticidad en el cuello. Las escenas 2 y 4, por el contrario, muestran una distribución uniforme del parámetro  $\eta_i^{Mises}$ , lo que quiere decir que en este caso nos encontramos en una situación de plasticidad mínima. Esto nos hace volver a preguntar si existe una relación entre las secciones pre-pentagonales en torno a  $Sm \sim 12$ , y la probabilidad de formación de cadenas pentagonales. Estas secciones producen cuellos estables y de baja movilidad, en comparación con secciones que están fuera de la sección mágica. Se entiende por sección mágica aquella que muestra una estabilidad mucho mayor que otra sección de tamaño cercano. Como es de esperar la escena 6 muestra el cuello después de la ruptura, y se puede observar que el color no varía, lo que quiere decir que esta estructura ya no sigue evolucionando, por lo que su parámetro de Von Mises ( $\eta_i^{Mises}$ ) no cambia.

Para tener una mejor visión de lo que ya hemos mencionado en el párrafo anterior, debemos asegurarnos a través del análisis de otra estructura (que tenga un paso por una sección mágica), que este comportamiento es reproducible. Para ello se han escogido 5 escenas distintas (figura 79) de una ruptura de un nanohilo de tipo A de cobre a 175 K a lo largo de la dirección [100]. Se observa la aparición de una estructura cilíndrica en el escena 4, que es completamente pentagonal. En la escena 2 se aprecia también una región con una sección más gruesa, con una alta estabilidad y baja movilidad de los átomos (con una distribución del parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$  muy uniforme, que proporciona una coloración homogénea). Las restantes escenas son para comparar como el parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$  cambia al ser estirada la estructura (escenas 1 y 3). La escena final corresponde con la ruptura completa.

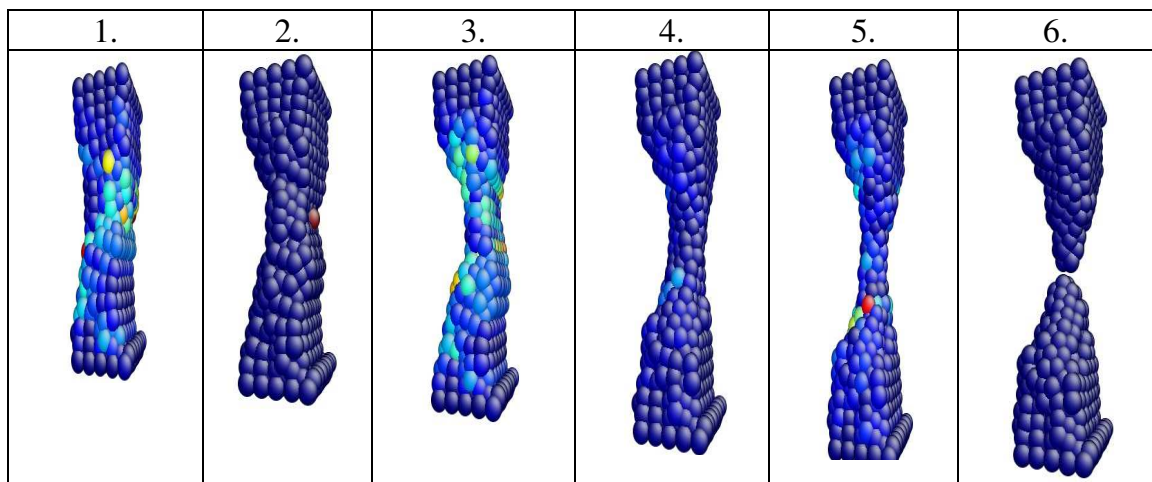


Figura 78. Secuencia de ruptura correspondiente a la deformación a lo largo de la dirección [110] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1015 átomos, tipo A) a una temperatura de 4K. Se muestra el cambio en la plasticidad del cuello durante la deformación gracias a la representación para cada átomo del parámetro de Von Mises ( $\eta_i^{\text{Mises}}$ ). Cuando se forma una cadena ordenada, la coloración (azul oscuro) es uniforme. Los momentos en los que hay desorden y existen desplazamientos irreversibles de material dan lugar a coloraciones diferentes.

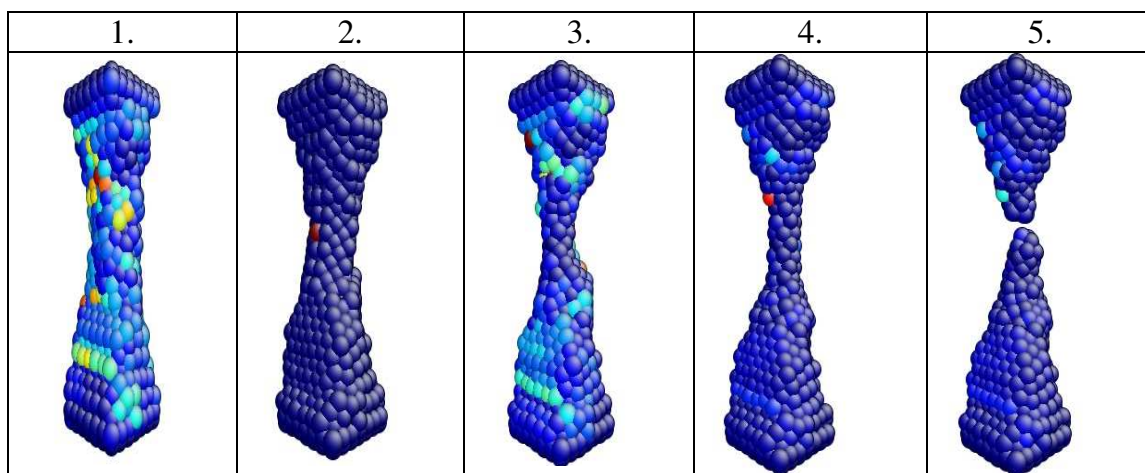


Figura 79. Secuencia de ruptura correspondiente a la deformación a lo largo de la dirección [100] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1029 átomos, tipo A) a una temperatura de 175 K. Se muestra el cambio en la plasticidad del cuello durante la deformación gracias a la representación sobre cada átomo del parámetro de Von Mises ( $\eta_i^{\text{Mises}}$ ). Cuando se forman estructuras estables (escenas 2 y 4) la coloración del hilo es uniforme (azul oscuro).

Aunque en principio estas escenas nos proporcionan una manera de encontrar estructuras estables, similares a las cadenas pentagonales, no es de mucha ayuda para saber dónde, y cómo se presentan estas estructuras. Experimentalmente dichas estructuras son reconocidas mediante el análisis de histogramas de la conductancia (Medina 2003; Mares 2004 y 2007; Mares 2005), y en algunos casos con ayuda de microscopía HRTEM (González 2004). Sin embargo, esta metodología sí es una buena forma de obtener información sobre la estabilidad del cuello, y su configuración antes de la ruptura. En la figura 80 mostramos dos escenas, una antes y otra después de la ruptura. En ellas se aprecia que la zona con un color más claro (dentro de la estructura pentagonal) es el lugar donde se produce el rompimiento de la unión un instante después. Este análisis se puede mejorar para obtener información sobre la forma en la cual se rompe

finalmente el cuello, y que parámetros se deberían tener para aumentar el tamaño de las cadenas pentagonales.

La importancia de encontrar secuencias de ruptura con secciones estables pre-pentagonales (secciones mágicas), además de corroborar los fenómenos ya estudiados en “*clusters*” (ordenamiento en capas y subcapas (Medina 2003; Mares 2004 y 2007)), está relacionada con la capacidad de obtener distintas cadenas estables con diferentes longitudes y diferentes secciones transversales. El control en el crecimiento de cadenas bajo demanda con determinadas condiciones puede significar un gran paso para la fabricación y diseño de dispositivos a escala nanométrica. La figura 80 demuestra que el parámetro de Von Mises puede servir como punto de análisis para conocer las estructuras que se producen tras la ruptura del nanohilo. En la escena obtenida después de la ruptura se aprecia un cilindro tubular con una morfología regular, y con un parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$  uniforme.

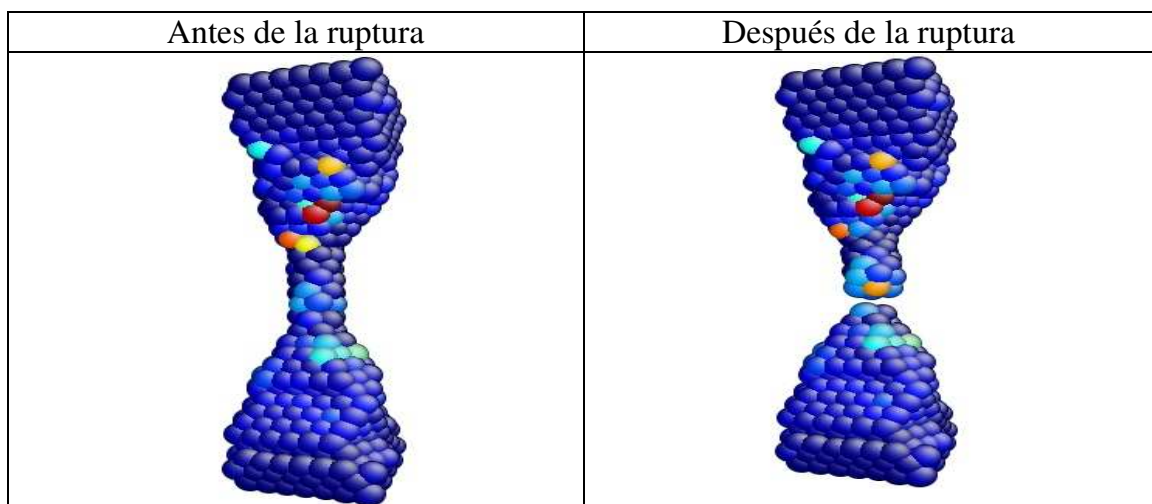


Figura 80. Dos escenas correspondientes a la deformación a lo largo de la dirección [111] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1008 átomos, tipo A) a una temperatura de 4 K. Se muestran escenas correspondientes a los instantes anterior (izquierda) y posterior (derecha) al momento de la ruptura. Se observa que la ruptura se realiza por el extremo de la cadena con el valor mayor del parámetro de Von Mises ( $\eta_i^{\text{Mises}}$ ).

Aunque es un buen indicio, las observaciones de VM no son concluyentes, por lo cual nos vimos animados a buscar una forma más eficiente de encontrar estas estructuras pre-pentagonales, y relacionarlas con los modelos de capas en nanocontactos. Para ello se estudió la forma de visualizar algún patrón en el histograma realizando relaciones de recurrencia, y correlación, arrojando algunos resultados que ayudan a explicar los máximos observados por encima de  $S_m \sim 5$ . En el próximo capítulo se introduce un estudio más general del histograma de sección mínima, dichos resultados se podrían también aplicar a histogramas de conductancia.

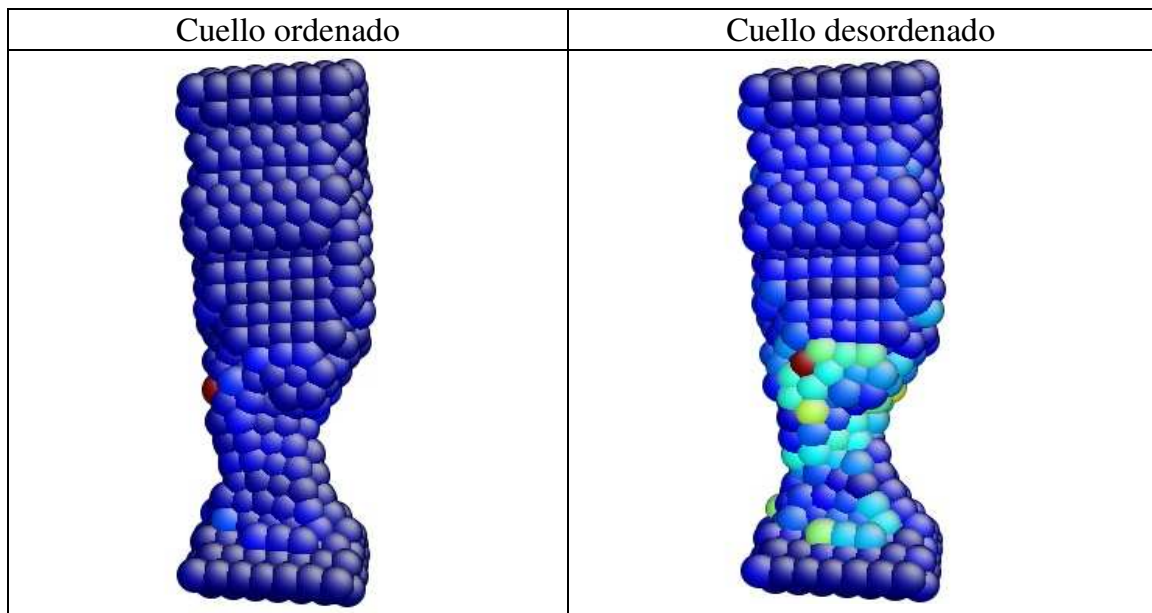


Figura 81. Dos escenas correspondientes a la deformación a lo largo de la dirección [110] de un nanohilo de cobre de sección inicial grande (1015 átomos, tipo A) a una temperatura de 4 K. Se muestran escenas para resaltar la estructura ordenada con un parámetro  $\eta_i^{\text{Mises}}$  pequeño (izquierda) y la desordenada con valores  $\eta_i^{\text{Mises}}$  mayores.

## Capítulo 7

Una visión más general del histograma de sección mínima, y a la vez el histograma de conductancia, se produce al estudiar los máximos que se encuentran por encima de  $5G_0$ . El orden y la altura de estos picos muestran un comportamiento que ha sido definido a partir de las estructuras que se dan en el cuello. Cada histograma muestra una morfología que supone la firma del elemento (Krans 1995a). Por ejemplo los metales alcalinos muestran una estructura de picos muy especial, con un pico en  $1G_0$ ,  $3G_0$ ,  $5G_0$  para Sodio (Yanson 2000). El modelo usado para interpretar este fenómeno es traído de la teoría por medio de la cual se explica el ordenamiento y conformación de “*clusters*”. Los *clusters* son pequeños conglomerados de átomos, que pueden ir de una decena a cientos de átomos agrupados, la estructura en la cual se organizan estos cúmulos varía según la especie o elemento que lo forme.

El proceso mediante el cual se obtuvieron los primeros *cluster* consistía en producir un gas caliente del metal, y a través de un orificio en una cámara de vacío, hacer que los átomos se fusionasen. De esta manera los átomos del material se agrupan en números determinados, la medida de estos cúmulos atómicos se realiza con la ayuda de un espectrómetro de masas. En la figura 82, se muestra la medida del espectro de abundancia del número de átomos en un *cluster*. Allí se ve que existen máximos en ciertos números, estos números hablan de la cantidad de

átomos dentro de la estructura (Knight 1984), y se conocen como números mágicos. En un modelo muy citado W. de Heer (de Heer 1993) se utiliza la visión de estructuras de cúmulos atómicos en capas, similar al observado en la configuración electrónica de un átomo o la estructura nuclear del mismo.

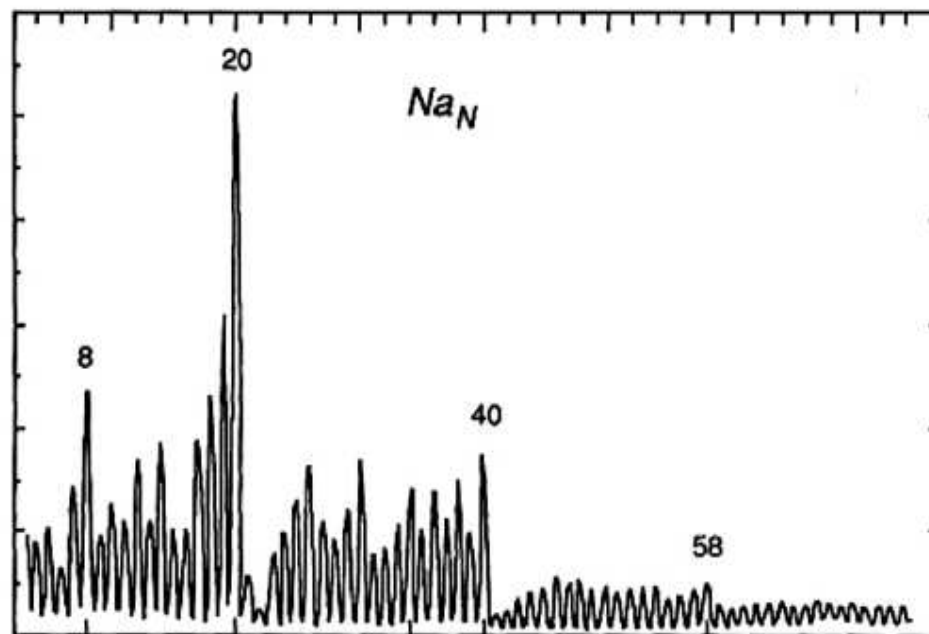


Figura 82. Medida del espectro de abundancia del número de átomos al crecer *cluster* de Sodio. El proceso consiste en realizar una sublimación inversa, y obtener átomos agrupados. La medida de la cantidad de masa por *cluster* se obtiene por medio de un espectrómetro de masas. En la figura se muestran los números de mayor abundancia en término de los átomos que conforman el *cluster* (Knight 1984).

El modelo consiste en explicar el orden del *cluster* por medio de la estadística fermiónica. Dicha organización hace que cuando se completa una capa electrónica, con los electrones compartidos por los átomos en el metal, la estabilidad es máxima, a este se le conoce como modelo de capa electrónica. Otra forma en la cual se pueden organizar los átomos es por medio de la construcción de un sólido geométrico lo más semejante en principio a una esfera, para



minimizar la energía de superficie. Estas estructuras se forman mostrando la menor superficie, haciendo que ciertos arreglos geométricos sean más estables que otros. A este tipo de organización se le conoce como capa iónica o geométrica.

Basándose en este modelo Yanson y colaboradores (Yanson 2000, 2001) tratan la estructura de capas para elementos alcalinos, tomando la aproximación de Sharvin para explicar la relación entre  $k_F R$  y  $G/G_0$ . A través de la pendiente de la gráfica entre número de orden del pico y el radio obtenido para cada índice de pico, se conoce que tipo de capa se produce en el metal, directamente analizando el histograma. Entre los resultados resaltantes esta demostrar que el sodio, y en general los metales alcalinos, forman capas electrónicas, conceptos que se pueden extender a los metales monovalentes.

Los primeros metales a los cuales se le asocio la estructura del histograma con el ordenamiento en capas, son los metales alcalinos. En sodio (Yanson 1999) se observa una estructura especial de los máximos. Esta se asocia al cierre de capas electrónicas entre los electrones de conducción de los átomos que componen el conjunto, de esta forma se aplica el modelo de capas a un sistema abierto y sometido a restricciones mecánicas. La información de la conductancia se traduce a una representación geométrica por medio de  $k_F R$ , obteniendo la relación por la cual se conoce el tipo de capa que se forma en el nanocontacto.

Anterior a esto Gülseren y colaboradores (Gülseren 1998) demuestran la estabilidad para ciertas cadenas de radios definidos, concluyendo que la

estabilidad estaría ligada a la sección transversal de dichas cadenas. El estudio está basado en métodos *ab initio*, y analiza cadenas de aluminio y plomo.

Trabajos posteriores (Yanson 2001; Mares 2007) presentan resultados para ruptura de uniones de metales alcalino, y nobles como el oro, donde se muestra un cruce entre capas electrónicas e iónicas, de tal manera que no solo se pueden producir cadenas por medio de un solo mecanismo, sino que coexisten ambos. A partir de estos estudios se encontraron estructuras estables con secciones por debajo de las capas cerradas, a las cuales se les denominó subcapas (Medina 2003) y oscilaciones de las capas mucho mayor, que se denominaron supercapas (Yanson 2000).

## **7.1.- ESTADÍSTICA DE RUPTURA Y OBSERVACIÓN DE CAPAS**

Los experimentos discutidos en el apartado anterior, obtienen resultados por medio de la repetición estadística de rupturas. Estudiar una única cadena sin tomar en cuenta un número estadístico de experiencias, no explica del todo la forma del histograma de conductancia. Por ello es conveniente trabajar con la misma filosofía de los experimentos en la simulación de rupturas. En 2001 Hasmy y colaboradores (Hasmy 2001) presentan un método por medio del cual se puede simular la dinámica del rompimiento de un metal estadísticamente, basados en los trabajos previos de Bratkovsky y col., y Landman y col. (Bratkovsky 1995; Landman 1990). En este artículo, para rupturas de nanocontactos de aluminio, se

demuestra que al realizarse la ruptura, la sección disminuye su tamaño mostrando estructuras tipo capa, y se extiende el concepto de supercapas, observadas en metales alcalinos, a este metal. Para ello se cuenta con un histograma que directamente tiene la información geométrica del cuello, el denominado histograma de sección mínima.

En 2003 Medina y colaboradores (Medina 2003) realizan un estudio basado en la simulación de la ruptura de cuellos y experimentos para modelar la ruptura de nanocontactos de oro y aluminio. Además de obtener la estadística, se realiza una comparación entre el histograma de conductancia y el histograma de sección mínima, arrojando mucha similitud entre las pendientes de las rectas obtenidas del  $N^o$  orden de pico vs.  $k_F R$  calculadas para los dos metales. La figura 83 muestra el histograma de sección mínima para el oro, y el ajuste de una recta. La pendiente en el caso del oro es de  $0.46 \pm 0.01$  para picos hasta orden 7. Por encima del pico cuyo orden o índice es 8, la pendiente es de  $0.21 \pm 0.02$ , mostrando un faceteo octogonal, es decir que el cuello se forma por medio del llenado de una sección geoméricamente similar a un octágono (en el inserto de la figura 83, se muestra esta estructura). Estos resultados son solo para la dirección de estiramiento [111]. El histograma mostrado en el inserto inferior se muestra la estructura de los primeros picos (altos pero delgados) y las de los siguientes por encima de  $50 G/G_0$ . Dichos picos son en general, anchos y bajos, y se forman en torno a un máximo, que se explica por medio de la organización de la sección en capas

octogonales completas, ya no una fracción del mismo sino capas que se cierran directamente sobre esta estructura.

En el caso del aluminio, Medina y colaboradores realizan el mismo estudio. La pendiente arrojada para este caso es de  $0.20 \pm 0.02$ , para la región del orden de pico 6 hasta 25, como se muestra en la figura 84. Los primeros picos del histograma se muestran altos y delgados (inserto figura 84), por encima de los 25  $G/G_0$  se vuelven a obtener los picos anchos y bajos, estos tienen máximos que al ser graficados en la recta muestran la conformación de capas octogonales completas.

La pendiente obtenida para el rango mencionado, 0.20, se explica por medio del llenado parcial de secciones octogonales, a este fenómeno le denominamos faceteo octogonal.

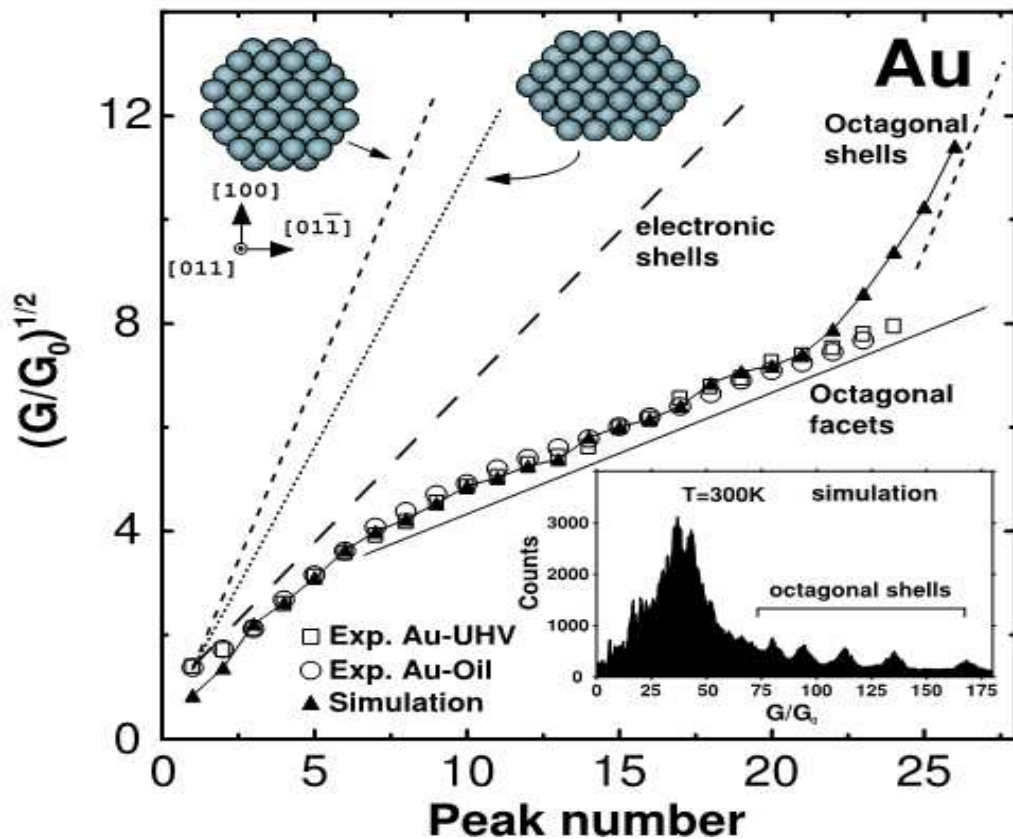


Figura 83. Relación entre las pendientes para distintas estructuras de cuello en el caso del oro a temperatura ambiente. Se muestran datos simulados como el histograma inserto en la parte inferior, y la recta de orden de pico vs.  $(G/G_0)^{1/2}$ . Los resultados de experimentos con oro en ultra alto vacío, inmerso en parafina se comparan con las pendientes calculadas teóricamente para la estructura en capas hexagonal y octogonal, al igual que para capas electrónicas (Medina 2003).

Ambos metales, aluminio y oro, muestran un comportamiento de ordenamiento en capas atómicas o geométricas, y se muestra la falta de estructuras tipo capas electrónicas (aunque la pendiente de los 5 primeros picos está muy cerca al valor referido por Yanson y col. en 2000, 0,59). Los experimentos y la simulación son realizadas a temperatura ambiente, pero en distintas atmosferas. Este hecho demostró la posibilidad de reemplazar la dificultad experimental del Ultra Alto Vacío (UHV), por un montaje donde se realiza la ruptura del alambre metálico inmerso en un aceite o parafina aislante, de esta manera se protege el

metal de la oxidación, o posible interacción con la atmosfera, disminuyendo el coste del experimento.

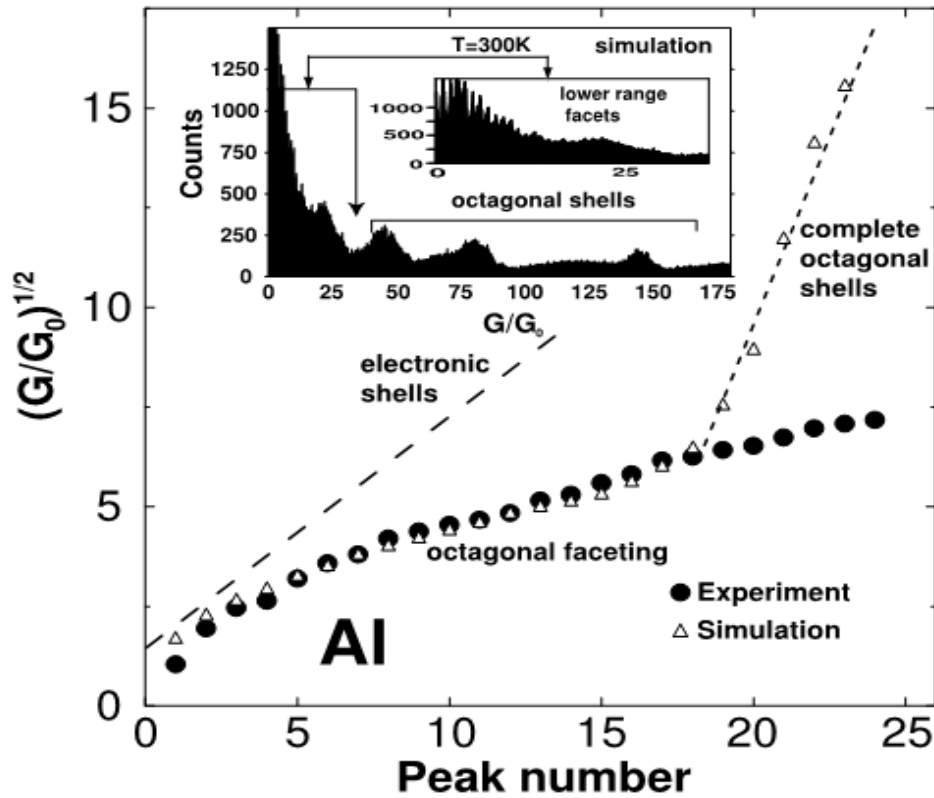


Figura 84. Relación entre las pendientes para diferentes estructuras para el aluminio a temperatura ambiente. Se muestran datos simulados como el histograma inserto en la parte superior, y la recta de orden de pico vs.  $(G/G_0)^{1/2}$ , para experimentos de ruptura de nanocontacto de aluminio en Ultra alto vacío e inmerso en parafina. Se comparan estos resultados con las rectas para la estructura en capa octogonal, y electrónicas (Medina 2003)

Esta similitud entre el resultado de la simulación, netamente geométrico y el resultado experimental, muestran que la simulación con DM y el cálculo de la sección mínima es una técnica eficaz y efectiva para determinar las estructuras que se forman en el cuello.

En 2004 Guerrero y colaboradores (Guerrero 2004) realizan una revisión de las estructuras presentes en la simulación de la ruptura de nanocontactos de oro y

aluminio, presentando modelos de las secciones producidas durante la ruptura. En la figura 85, se muestra la estructura hexagonal y octogonal para distintas secciones de cuellos. Este ordenamiento pretende explicar los picos que se forman para alta conductancia, en este caso para secciones altas.

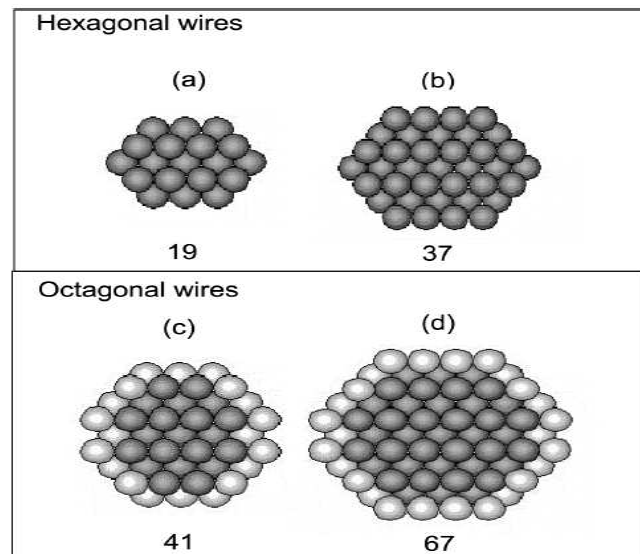


Figura 85. Arreglos geométricos considerados para la construcción de las capas hexagonales (a,b) y octogonales (c,d) para alambres en FCC en la dirección [110]. Los átomos sin color corresponden a las caras que se deben cerrar para completar el octágono. El número inferior representa el número de átomos en la sección transversal (Guerrero 2004).

En la figura 86 se muestran las distintas pendientes de la recta asociada a la relación  $k_F R$  y el orden de pico. La pendiente es mostrada para capas octogonales, capas hexagonales, capa electrónica, y sub capas hexagonales y octogonales. Estas subcapas es lo que se denomina en el trabajo de Medina y colaboradores del 2003 como faceteos, que pueden ser del hexágono o del octágono. Las rectas obtenidas para aluminio y oro se acercan según el orden del pico a tres pendientes. En el primer tramo, en los primeros tres picos, la pendiente es muy cercana a capas

electrónicas, por encima de orden 5 hasta orden 17 de pico, las dos rectas son paralelas y muestran una pendiente de 0.20 aproximadamente que estaría relacionado a las subcapas. Después del orden 17 de pico las dos rectas se separan formando capas octogonales en el caso del aluminio, y aproximadamente hexagonal en el oro. La simulación muestra solo una información geométrica por lo tanto es una herramienta para evaluar la relación entre el histograma de conductancia y la geometría del cuello formado en la ruptura.

Para identificar las estructuras se toma en consideración la pendiente de una recta ordenada en capas hexagonales:

$$s_{hex} = d(g^{1/2}) / dm = 3^{5/6} \pi^{1/6} / 2^{13/12} \approx 1.427 \quad (7.1)$$

Esta sería la pendiente que mostraría una cadena que evoluciona rompiendo en una capa atómica hexagonal, sin embargo lo que obtenemos de la medición en sección y en conductancia experimental es una pendiente de 0,20 (Medina 2003; Guerrero 2004). Tomando en cuenta las 6 caras que se deben llenar para producir una sección hexagonal, podemos calcular la siguiente relación  $S_{hex}^{\sim} = S_{hex} / 6 \sim 0.24$ , de tal forma que la sección se construiría a partir del llenado de estas caras, a la cual se le denomina faceteo hexágono. Similarmente la pendiente para una sección de ruptura completamente octagonal es  $S_{oct} \sim 1.844$ , que dividiendo entre las facetas, sería  $S_{oct}^{\sim} = S_{oct} / 8 \sim 0.23$ , esta sería la pendiente más cercana en las rectas de las figuras 83 y 84, como se muestra en la comparación de la figura 86.



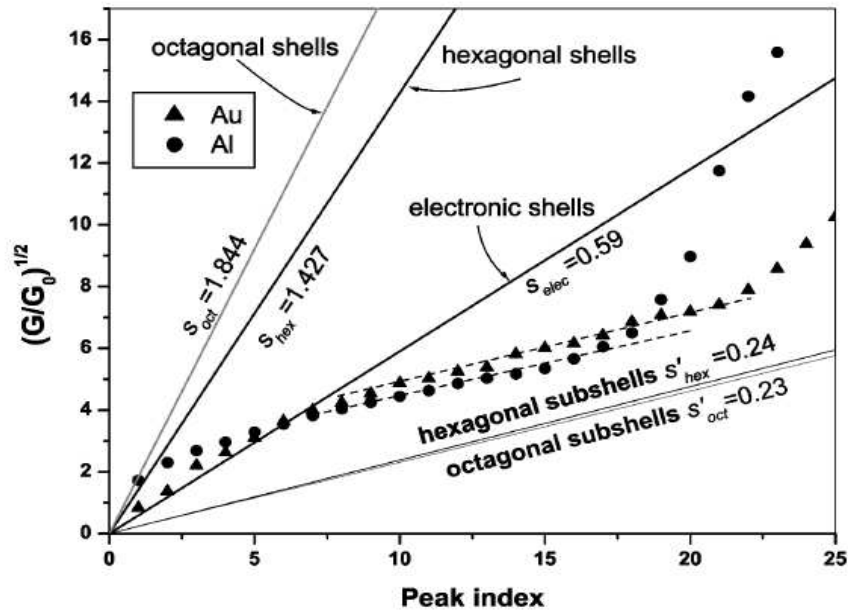


Figura 86. Comparación entre las pendientes para el oro (triángulos) y aluminio (círculos) simulados y las estructuras de capas octogonales, hexagonales, electrónicas y las denominadas subcapas hexagonales y octogonales. Las líneas discontinuas son las pendientes calculada para los H(S) de oro y aluminio (Guerrero 2004).

Las simulaciones mostradas en los trabajos anteriores son de unos 3900 átomos, con una sección de 200 átomos, esto hace más efectivo el estudio de secciones grandes y por ende de estructuras tipo capas. Aunque las simulaciones realizadas en 2003 son de mayor sección, con los datos actuales hemos observado en Ni, Al y Cu, que las estructuras de capas están presentes. Para ello volvemos a revisar los histogramas de la figura 16, 18 y 20, correspondientes a los histogramas de sección mínima para el mayor tamaño estudiado en este trabajo, tamaño A. Como primer análisis se puede observar la estructura de pequeños pico para sección baja, y picos más anchos por encima de sección 10. La modulación de estos picos cambia con la temperatura para los tres elementos, como ya se había observado. Esta modulación está de acuerdo con lo observado por Urban y

colaboradores en 2004 (Urban 2004), donde se asegura que para visualizar las estructuras tipo capas no se puede trabajar con bajas temperaturas, de tal forma que se comienza a observar las capas por encima de los 70 K para metales como el sodio.

Ahora bien debemos entonces reconocer que tipos de estructuras se forman y si estas responden a algún modelo de orden de sección propuestos en los trabajos ya citados.

## **7.2.- FACETEO Y SECCIONES ESTABLES EN EL HISTOGRAMA DE SECCIÓN**

En el capítulo 6 se discutió sobre la estabilidad de las estructuras en torno a sección 5. Una de las hipótesis que se proponen es que antes de formarse la cadena pentagonal existen cadenas de pequeña longitud de una sección pre pentagonal, que están en torno a sección 12, para las tres orientaciones.

La forma en la cual se puede explicar este comportamiento es por medio de la evolución de la sección del cuello en estructuras tipo capa. Cada sección se forma a partir de su orientación y tamaño inicial. Al realizar la ruptura, la sección inicial disminuye, de tal forma que los números de átomos que componen la sección también disminuyen (ver figura 14, capítulo 4). Estos átomos pueden salir de la sección de uno en uno o en grupo, de tal manera que la sección mínima cambia de uno en uno o en saltos más altos.

La relación entre experimentos y simulación tiene su base en la ecuación 7.2, esta es una ecuación generada a partir de la relación de Sharvin (ecuación 2.6), que estudia la conducción de pequeñas estructuras (ver capítulo 2), y asocia la resistencia con el área de la sección transversal del cable o conductor. Por medio de esta relación se calcula la pendiente en los trabajos de Yanson 2000, Yanson 2001, Medina 2003 y Guerrero 2004. Con la misma se tiene la forma de trabajar tanto en conductancia como en sección (ver figuras 83 y 84). Cada máximo del histograma es tomado con su orden de pico para así construir la curva que se muestra en las figuras 83, 84 y 86, donde se puede conocer el tipo de estructura que corresponde a la evolución de la ruptura.

La ecuación que relaciona la geometría con la conductancia es:

$$g = \left( \frac{G}{G_0} \right) = \left( \frac{k_F R}{2} \right)^2 \left( 1 - \frac{2}{k_F R} \right) \quad (7.2)$$

Donde  $G_0$  es el cuanto de conductancia,  $k_F$  es el vector de onda de Fermi,  $R$  es el radio de la sección transversal (Torres 1994).

La estructura para los *cluster* está dada por el número de átomos que conforman el volumen  $N^{1/3}$ . Así se comparan las estructuras estables debidas a capas electrónicas o atómicas (Agraït 2003). Para esto el análisis de la conductancia se convierte en un análisis geométrico con ayuda de la ecuación 7.2. En el caso de los histogramas de sección mínima, ya se tiene la información geométrica y solo queda convertirla en el radio aproximado del cuello. Para ello el área total de la sección es  $A_n = S_m \cdot a_0$ , donde  $a_0$  es el área de la sección transversal

del átomo, y  $S_m$  la sección mínima. Luego como  $R=(An/\pi)^{1/2}$ , se obtiene la relación entre orden del pico (número ocupa desde el primero hasta el último en el histograma) y  $k_F R$  o  $(G/G_0)^{1/2}$ .

Al tener la relación dada por medio del radio del nanocuello, se estudian las relaciones de pendiente para los tres materiales, Al, Cu y Ni. En el caso del aluminio orientación [111], y una temperatura de 300 K, tenemos la misma pendiente calculada para los trabajos citados anteriormente Guerrero 2003, Medina 2003, con 0.20. Esto demuestra un comportamiento de arreglo en subcapas, por medio del cierre de facetas de un octágono, es decir, que mientras la sección varía, se forman las caras del octágono.

Si se observa el trabajo realizado por otros grupos en cuanto al análisis de la relación orden de pico vs. radio de la sección, se verá que estos resultados son cónsonos. En el trabajo de Mares y colaboradores de 2007 (Mares 2007), se presenta como resultado para el aluminio dos pendientes una por debajo de orden 10 en el pico  $\Delta(G/G_0)^{1/2}=0.25\pm0.01$ , y por encima de orden 10,  $\Delta(G/G_0)^{1/2}=0.47\pm0.03$ . Revisando el histograma de la figura 20, y cambiando la sección por  $k_F R$ , podemos comparar nuestros resultados con este. Para ello tenemos la siguiente relación  $k_F=(9\pi/4)^{1/3}/r_s=1.92/r_s$  (Ashcroft 1976), donde  $r_s$  puede aproximarse al radio atómico (en el modelo de Drude  $r_s$  es definido por el radio de una esfera cuyo volumen es igual al volumen por electrón de conducción). Para el aluminio  $r_s=1.10 \text{ \AA}$ , valor muy cercano al radio covalente del

aluminio 1.18 Å. De esta manera al sustituir en  $R=(Sm (\pi.r_s^2)/\pi)^{1/2}$ , nos queda  $k_F R=1.92 Sm^{1/2}$ .

Mediante este cambio se obtiene el histograma  $k_F R$  mostrado en la figura 87, se toman las posiciones de los picos y el orden de cada uno de esos máximos, para así construir la recta de la figura 88. En la recta se puede ver que las pendientes tienen mucha similitud 0.20 para orden mayor a 10, y 0.41 para orden menor que 10. Esto hace referencia a que el tipo de arreglo que se da en la sección es completamente iónico, de tal forma que nuestra simulación de cuenta de ello. Similares resultados se obtuvieron en Medina 2003. Se produce el cruce entre dos estructuras de capas como ya se ha observado en metales alcalinos (Yanson 2001). La pendiente puede variar para un mismo material según las condiciones del experimento. En nuestro caso comparamos con los resultados obtenidos experimentalmente que son cercanos a la simulación, el de Mares y colaboradores 2007, cuyas condiciones son a temperatura ambiente y en UHV. En el mismo trabajo se presenta un diferencia al trabajar sin vacío, perdiéndose algunos picos. Además la forma en la cual se produce la indentación también produce cambios (Yanson 2008).

Tomando en cuenta la aproximación para calcular el radio de la sección volvemos a obtener la relación orden de pico vs radio para el cobre en orientación [111] y temperatura ambiente. Los resultados para el histograma se presentan en la figura 90, y para la pendiente de la recta en la figura 89.

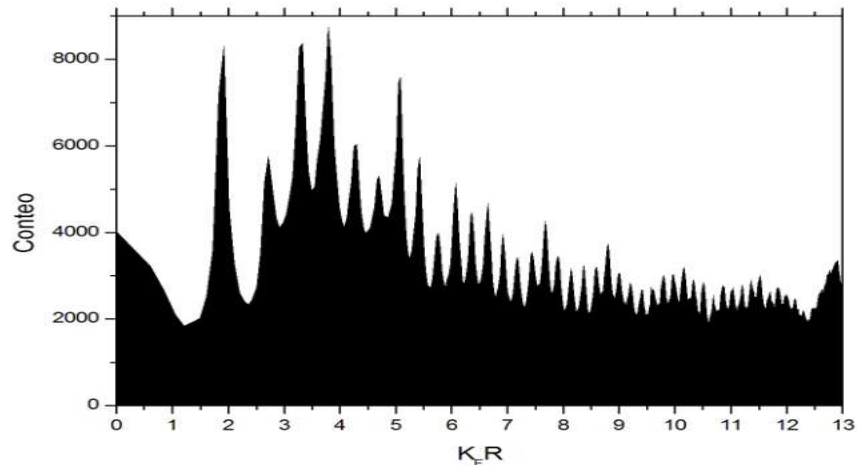


Figura 87. Histograma del radio del cuello (obtenido del histograma de sección mínima) para el aluminio a 300 K en la dirección [111], sección inicial grande (tamaño A)

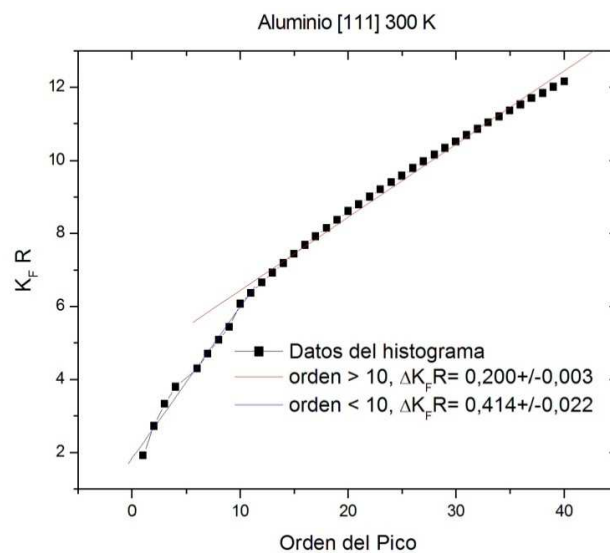


Figura 88. Relación orden de pico vs. radio del cuello para la simulación de la ruptura de aluminio a 300 K, en la dirección [111], y tamaño A. Se presentan las pendientes obtenidas para un orden de pico menor a 10, y por encima de 10, se diferencia el cruce de completación de capas y subcapas. La pendiente por encima de 10 es la misma que la encontrada en el trabajo de Guerrero y colaboradores 2004 (Guerrero 2004), y la experimental mostrada en Medina y colaboradores 2003 (Medina 2003).

Para este material se han estudiado experimentalmente la estructura del histograma, obteniendo resultados que pueden ser discutidos. En principio los histogramas de conductancia para este material, en general, se muestran para bajo

cuanto, solo hasta un tercer máximo o  $4G_0$  (Díaz 2006; Hansen 1997; Gilligham 2004). En 2005 Mares y colaboradores muestran un histograma para el cobre (Mares 2005), cuya relación de pendiente es  $0.98 \pm 0.01$ , comparado con nuestro resultado estaría casi un 50% por debajo. Sin embargo se puede seguir el análisis realizado para los otros metales en el mismo artículo. Por ejemplo, para la plata la pendiente es similar a la del cobre, pero al realizar el experimento en distintas condiciones la pendiente varía. En primer lugar se muestra que el histograma de conductancia para la plata disminuye la pendiente en 50%, y presenta un cambio en la pendiente por debajo de  $10 k_F R$ , esto se logra obteniendo las curvas consecutivamente, de tal forma que se logra una indentación-retracción consecutiva, pasando según los autores de una pendiente de arreglos en capas atómicas a uno netamente electrónico, es decir al aumentar el número de curvas para rupturas consecutivas se obtienen cambios en el histograma.

Tomando en cuenta la pendiente de nuestra simulación de cobre podemos visualizar una relación con lo propuesto por Mares y col. 2005. Se observa un punto de cambio de pendiente por debajo de  $10 k_F R$ , que se observa desde los metales alcalinos (Yanson 2000), hasta en oro y aluminio (Medina 2003; Guerrero 2004), y en nuestra simulación el cambio está presente en torno a  $10 k_F R$ . La pendiente calculada en la figura 89 es de 0.53 (cercano a las pendientes para capas electrónicas Guerrero 2004) cercana a la pendiente observada en la plata, cuya pendiente es similar a la de cobre en el histograma con rupturas individuales. En la figura 90 se presenta el histograma cambiado de sección a  $k_F R$ .

La temperatura estudiada para comparar los resultados de la simulación con los experimentos, es tomada en 300 K ya que a esta temperatura es donde se presenta la mayor movilidad (sin llegar a la temperatura de fusión para estas nanoestructuras) en los átomos que conforman el cuello, llevando consigo un aumento en la población y altura de los picos que conforman el histograma; además de tener experimentos referenciales a temperatura ambiente, donde se puede pensar en posibles aplicaciones tecnológicas. La movilidad por alta temperatura permite al nanocontacto pasar por un número mayor de configuraciones energéticas, produciéndose entonces la aparición de secciones de cuello estables, que se presentan en el histograma como picos u oscilaciones de estos picos.

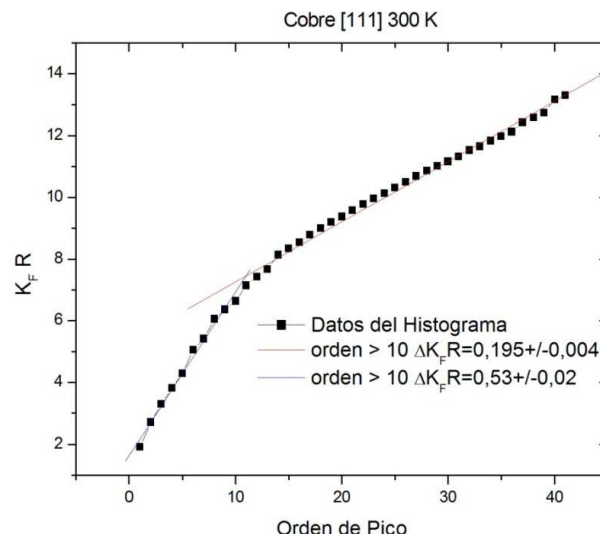


Figura 89. Relación orden de pico vs. Radio del cuello para al simulación de la ruptura de nanocontactos de cobre a 300 K, en la dirección [111], tamaño A. Se presentan las pendientes obtenidas para un orden de pico menor a 10, y por encima de 10, se diferencia el cruce de completacion de capas y subcapas. La pendiente duplica a la presentada por Mares y colaboradores 2005 (Mares 2005)



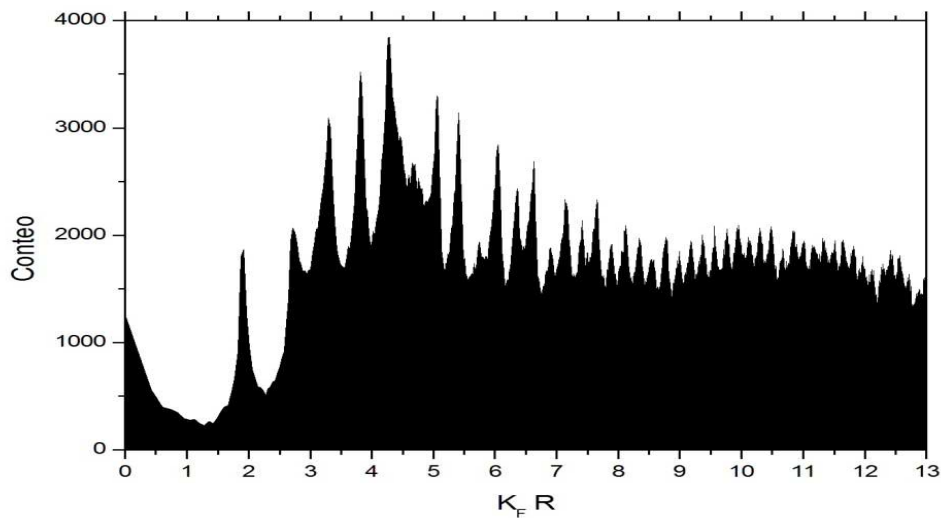


Figura 90. Histograma del radio del cuello (obtenido del histograma de sección mínima) para el cobre a 300 K en la dirección [111], sección inicial grande (tamaño A)

Aunque es difícil encontrar una relación experimental con la estructura de capas para el níquel, acá mostramos los resultados para la simulación. El histograma se muestra en la figura 91, el comportamiento sigue las oscilaciones, que evidencian la presencia de capas y supercapas (Medina 2003), y la relación entre picos se presenta en la figura 92, la pendiente 0.47 es muy cercana la calculada para cobre, y a la discutida para la plata y el oro en Mares 2005. Esta relación en la pendiente nos habla de un cruce de estructuras de capas electrónicas y geométricas.

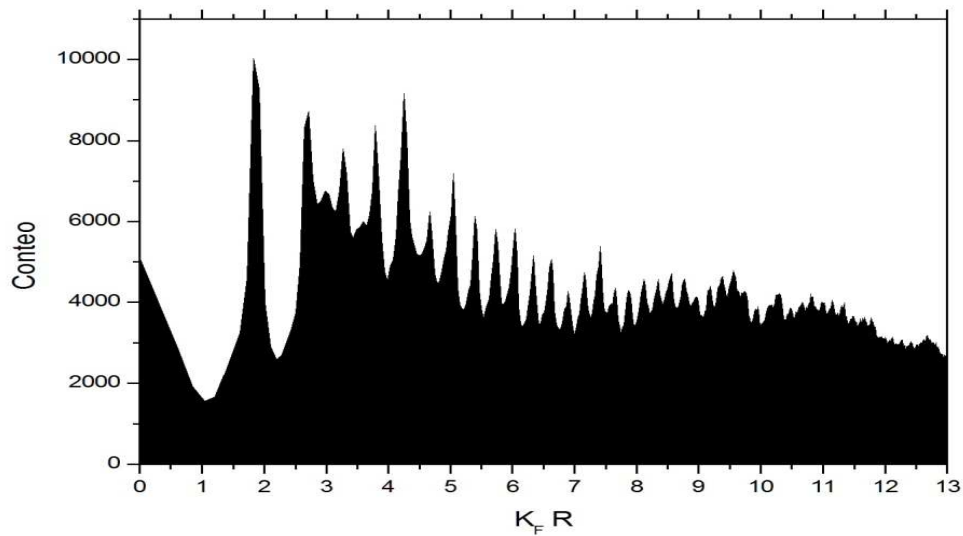


Figura 91. Histograma del radio del cuello (obtenido del histograma de sección mínima) para el níquel a 300 K en la dirección [111], sección inicial grande (tamaño A)

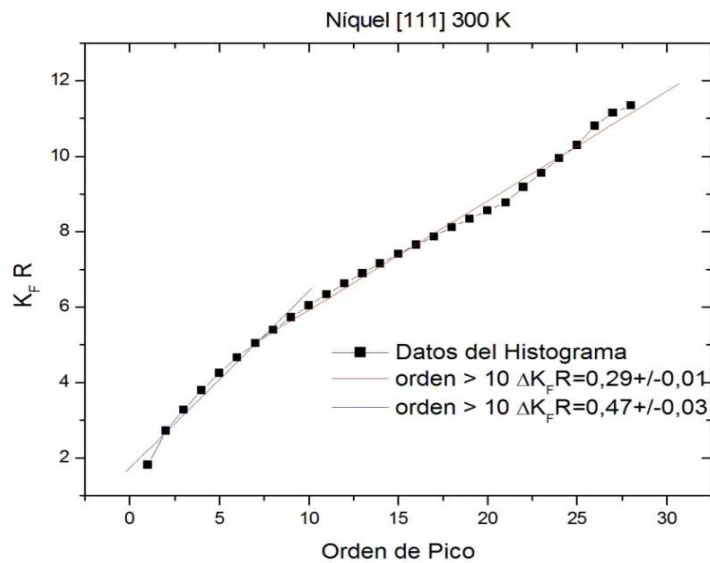
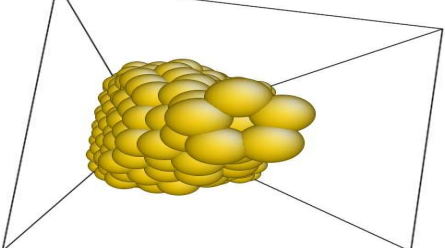
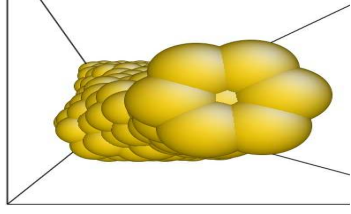
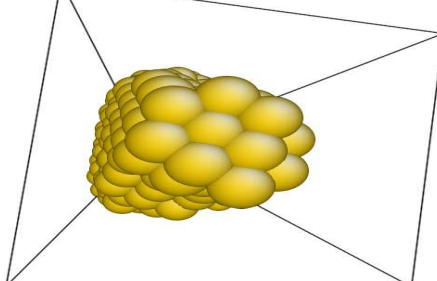


Figura 92. Relación orden de pico vs. Radio del cuello para la simulación de la ruptura de nanocontactos de níquel a 300 K, en la dirección [111], tamaño A. Se presentan las pendientes obtenidas para un orden de pico menor a 10, y por encima de 10, aunque se presentan dos pendientes no se distingue muy bien el cruce entre capas y sub capas como en los otros metales estudiados.

En el actual trabajo mostramos las secciones que se forman en las rupturas de cobre en orientación [111]. Se pueden observar formas de sección similares a las mostradas en Medina y col. 2003 y Guerrero y col. 2004. En la figura 93 se

muestra la sección pentagonal  $Sm \sim 5$ , donde se forman las cadenas icosaédricas (capítulo 6). También observamos la imagen de una sección mayor en torno a 6 (formando un hexágono), seguida de una en torno a 8, 9 y 10, pasando por distintas estructuras. En las figuras 94 y 95 se muestra toda la evolución (inversa) de la sección, llegando a un límite en 42, donde se observa que la sección toca los límites del paralelepípedo inicial usado en la simulación. La simulación trunca las posibles estructuras por encima de esta sección, y demuestra lo que se había propuesto en el capítulo 4: El histograma de sección mínima que se muestra, como resultado (ver figura 16 a 21), tiene un límite en el extremo de sección alta para nuestra simulación.

Estructura	Número de átomos y sección
	<b>5 átomos</b>
	<b>6 átomos</b>
	<b>8 átomos</b>

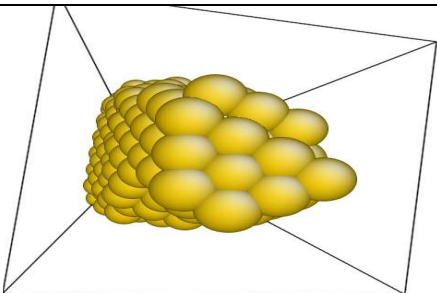
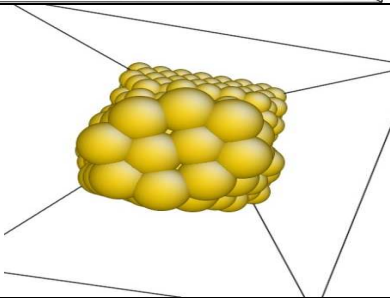
	<p><b>9 átomos</b></p>
	<p><b>10 átomos</b></p>

Figura 93. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4 K, dirección [111], tamaño A. Se observan los cambios en la geometría de los átomos que conforman la sección. La primera imagen constituye el cuello pentagonal, y la secuencia de imágenes es inversa a la dirección temporal de la ruptura (de sección menor a mayor).

La sección en torno a 12 forma parte de la configuración de  $Sm \sim 14$ . Ambas presentan una estabilidad que se manifiesta en el histograma como picos o máximos localizados en estas secciones. A partir de la sección 12 se puede construir por faceteo o llenado de las caras las formas geométricas restantes (14, 17, 20, etc.). El cambio más fuerte en cuanto a la estructura geométrica ocurre entre la sección 9, 10, 12, ya que por debajo de 9 los arreglos de los átomos ocurren con cambios completos en la ordenación, es decir, luego de la sección de 9 no se genera la sección 10, ni la sección 12, debido a que no hay forma de introducir átomos en la estructura de la sección 9 para generar el 10, y de la sección 10 no se accede a la sección permitida de 12 átomos.

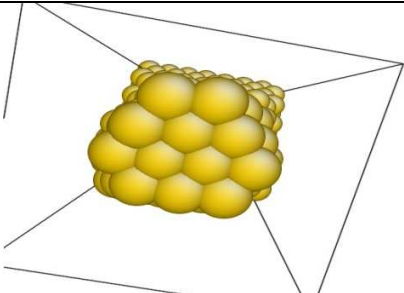
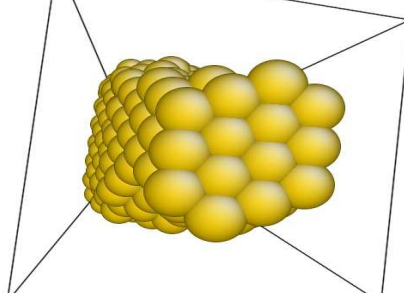
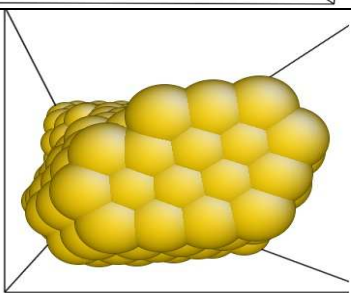
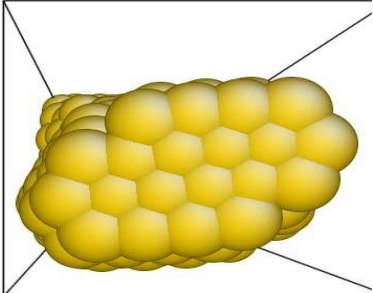
Estructura	Número de átomos y sección
	<b>12 átomos</b>
	<b>14 átomos</b>
	<b>17 átomos</b>
	<b>20 átomos</b>

Figura 94. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4 K, dirección [111], tamaño A. Se observan los cambios en la geometría de los átomos que conforman la sección. La primera imagen constituye el cuello pentagonal, y la secuencia de imágenes es inversa a la dirección temporal de la ruptura (de sección menor a mayor).

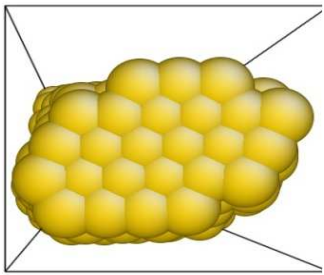
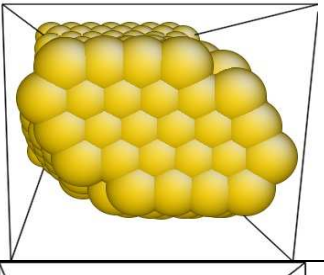
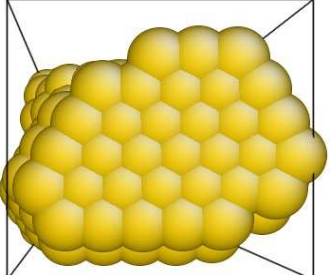
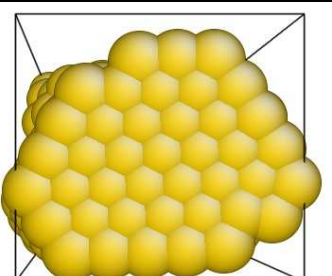
Estructura	Número de átomos y sección
	<b>24 átomos</b>
	<b>26 átomos</b>
	<b>33 átomos</b>
	<b>41 átomos</b>

Figura 95. Corte transversal del cuello durante la ruptura, para cobre a 4 K, dirección [111], tamaño A. Se observan los cambios en la geometría de los átomos que conforman la sección. La primera imagen constituye el cuello pentagonal, y la secuencia de imágenes es inversa a la dirección temporal de la ruptura (de sección menor a mayor)

Otros cortes se han presentado en el capítulo 6 figura 66, para mostrar la hipótesis sobre la relación entre la probabilidad de obtención de cadenas

pentagonales y la sección inicial. Sin embargo esta técnica de realizar cortes transversales, usada por Gülseren y col. 1998, Sutrarak y col. 2009, Wang y col 2006 entre otros, se pueden realizar una sola ruptura o estiramiento.

Realizar el análisis de nuestros resultados, por medio de cortes del nanocuello en sección transversal. Nos llevaría a estudiar por lo menos 18000 escenas por histograma, tomando en cuenta solo un 0.1% de los datos obtenidos de la simulación. Ya que cada ruptura genera 60000 escenas y cada histograma está compuesto por 300 rupturas, para un total de 18000000 de escenas por histograma. Aun reduciendo el análisis a 0.1% de las escenas, no sería una tarea sencilla, ni representativa de los cambios sucedidos en el cuello durante la ruptura.

Tomando en consideración las distintas condiciones iniciales propuestas en este trabajo: 9 temperaturas, 3 orientaciones de estiramiento, y dos tamaños para la sección inicial, por cada uno de los tres metales, se tiene un total de alrededor de 3000 millones de escenas para analizar el 0.1%, con 3 millones de escenas. Debido a que nuestra visión del trabajo es tomar en cuenta la estadística en la medida, debemos buscar un método para analizar la relación entre la estructura de la sección y los histogramas.

### **7.3.- MODELOS DE SECCIONES TRANSVERSALES**

La manera experimental de abordar el problema expuesto anteriormente sobre el faceteo de caras y la sección de un cuello, es aproximar por medio de

medidas directas sobre el nanocontacto el tipo de sección transversal. Kondo y Takayanagi en 2000 (Kondo 2000), muestran modelos de secciones helicoidales en cadenas de oro observadas con Microscopio Electrónico de transmisión de alta resolución HRTEM (figura 96). En este trabajo solo se puede observar la superficie lateral del cuello, generando un modelo de la posible sección que lo conforma. La dificultad de estos estudios es que no dejan de ser modelos, y el coste necesario para obtener estos resultados es muy alto.

Comparando estos modelos con nuestra simulación, observamos que para cadenas finas se produce una similitud entre el modelo de Kondo y el que se muestra en la figura 97, donde se puede observar la cadena pentagonal, que puede ser vista como un nanocuello helicoidal. Sin embargo existe mucha diferencia en las técnicas usadas para obtener dichas cadenas, por ejemplo Kondo y colaboradores obtienen las cadenas mediante el quemado de capas alrededor en una placa del metal, mientras el sistema que nosotros modelamos es la ruptura de un nanoalambre (con la técnica de STM), es decir se estira un metal y se forma un cuello en el cual se pueden generar cadenas. Esto lleva consigo que las estructuras de cadenas por encima de  $Sm \sim 5$  no formen cadenas largas, o que el faceteo sea diferente para las distintas formas de realizar la indentación (Mares 2007).

Está claro que este tipo de análisis es muy difícil de seguir por diferentes grupos, y que se reduce al estudio de unas pocas cadenas, la solución es realizar un estudio estadístico de la ruptura, y tratar de dilucidar las estructuras por medio de la información obtenida directamente al realizar la ruptura.



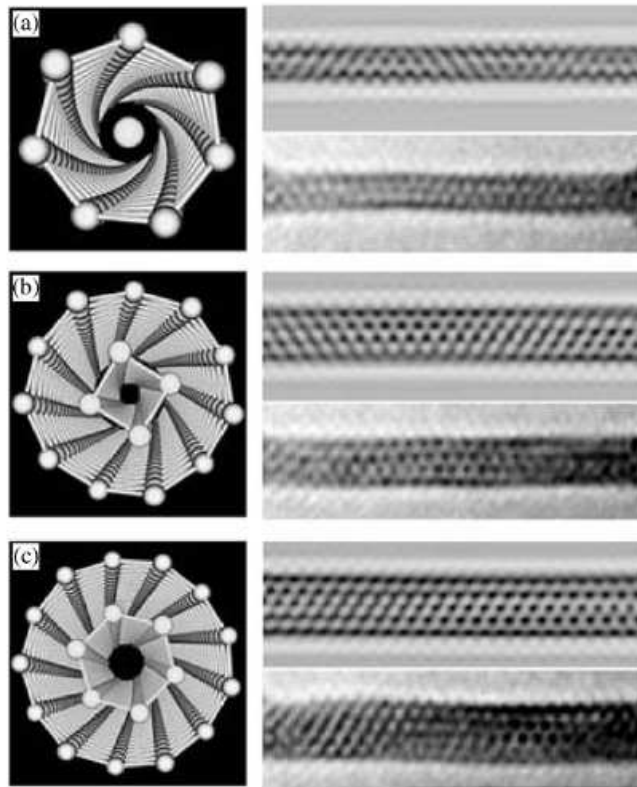


Figura 96. Modelo de conformación de la sección transversal para cuellos obtenido y visualizados con microscopio de transmisión electrónica de alta resolución (Kondo 2000)

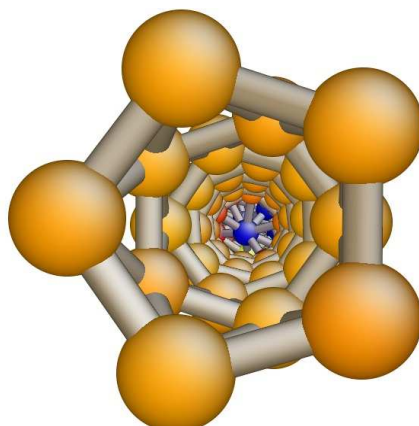


Figura 97. Sección transversal del cuello de cobre a 4 K, dirección [110] (tamaño C), se observa una similitud con los modelos de secciones propuestos por Kondo y colaboradores (Kondo 2000), sin embargo no todas las secciones estables en nuestra simulación forman cadenas. Acá se han editado los átomos que forman la cadena central (la estructura no es hueca) para una mejor visión del giro de los átomos que forman cada plano.

#### 7.4.- CORRELACIONES ENTRE CURVAS

La técnica anterior hace uso solo de una cadena, mientras el análisis por medio de la pendiente por orden de picos, y los histogramas son métodos de fácil implementación y estadísticamente significativos. Identificar estructuras solo con ayuda del histograma es algo difícil en algunos materiales. Inspirados en el artículo publicado en 2009, por Wawrzyniak y colaboradores (Wawrzyniak 2009), hemos buscado la forma de obtener una regla de correlación entre las curvas de ruptura. De esta manera proponemos un método por medio del cual se puedan analizar los “*plateaus*” de caída (figura 1), y distinguir las distintas secuencias de caída en histogramas separados.

Para encontrar la correlación entre los pasos o la secuencia que sigue un cuello al ser estirado, hemos ideado el siguiente método, que se basa en usar las curvas individuales de caída en la sección mínima del cuello: se construyen histogramas por cada valor de la sección medida, obteniendo una representación de los histogramas de curvas que pasan por un determinado valor de sección (figura 98). Por ejemplo, para la sección *SmI* construimos un histograma tomando solo las curvas que pasan por esta sección, y la dibujamos como la curva en sección 1 para el histograma en Y, mientras la X representa el valor de sección. En realidad la figura es una representación bidimensional de tres datos, la altura representado en distintos colores (en las figuras 100, 101, 102) muestra el relieve

del histograma para determinado valor de conductancia, X y Y son los valores de sección.

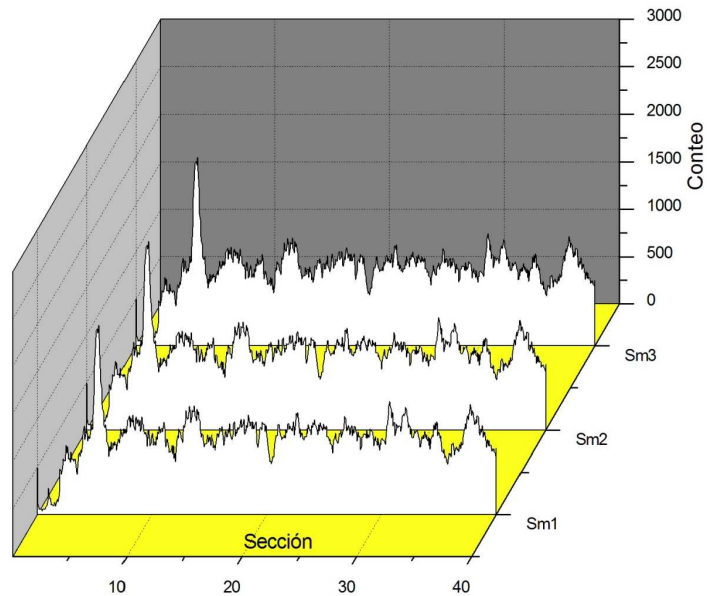


Figura 98. Esquema donde se muestra como se construye el mapa de correlación entre histogramas. Se separan los histogramas que pasan por la secciones dadas (en el diagrama la sección *Sm1*, *Sm2*, *Sm3*). La altura sigue siendo la altura del histograma original sin normalización, el eje X es la sección, y el eje Y es la sección o el rango de sección por el que debe pasar una curva para formar el histograma en ese punto. El histograma en *Sm1* está constituido solo por las curvas que pasan por esa sección dada, de tal manera que podemos separar todas las curvas que pasan por cierto valor de sección, obteniendo las secuencias que muestran dichas curvas al caer. La resolución del método puede variar de tal forma que se separen curvas con distintos criterios de evolución en la disminución de la sección. Esta figura sirve solo de esquema para mostrar en que se basa el método mostrado en los siguientes mapas de correlación entre histogramas. La capacidad de esta técnica está en poder trabajar con curvas de caída de conductancia, sacando información que en el histograma está oculto por la estadística en las curvas (ruido). El histograma total se obtiene de la proyección de todos los histogramas (por ejemplo sobre el plano del fondo)

Aunque nuestro método dista mucho de ser el usado en el trabajo de Wawrzyniak y col. 2009, podemos decir que con el nuestro obtenemos resultados como la secuencia de ruptura para todas las secciones. En especial para la sección 5 (pentagonal). Observando la figura 99 vemos que existe un pico fuerte en esta sección y otros a secciones cercanas a 9 y 12, esto nos demuestra de manera más sencilla y clara, que todo cuello pentagonal se produce luego de pasar por

estructuras estables pre-pentagonales (secciones pre-pentagonales), cuya sección es cercana a los valores ya discutidos.

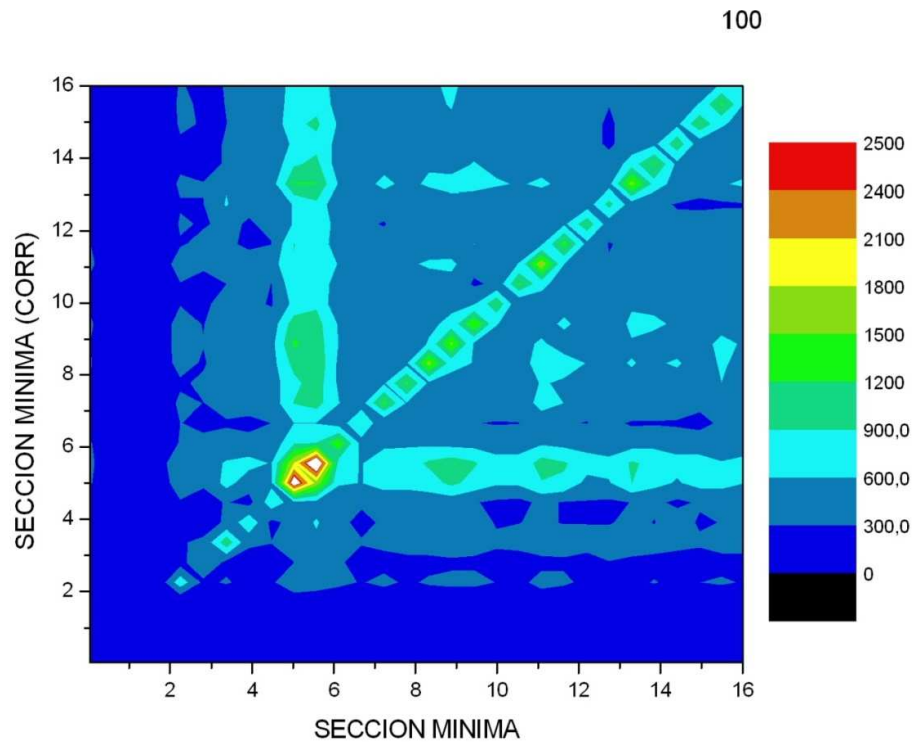


Figura 99. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [100], tamaño A, 4 K. Se observa el gran pico o máximo en 5, distinguiendo con más resolución dos máximos de sección. La diagonal muestra los picos que sobresalen del histograma (máximos usados en la definición del tipo de capa en el cuello).

De las figuras 99, 100 y 101, se puede apreciar cierta diferencia que está relacionada con la dirección de estiramiento, por ejemplo todas presentan una pre estabilización en torno a 9, mientras que en torno a doce hay más estructuras posibles en [110] que en [111] o [100]. La diferencia en los tres últimos escalones es evidente, en la figura 99 existen rupturas hasta sección mínima 2. Igual ocurre para [110] pero con otra estructura final, pero la figura 100 muestra que estas

rupturas pueden llegar hasta sección 1, para la orientación [111], discusión ya citada anteriormente (González 2004)

Es necesario seguir trabajando en esta metodología, y aplicarla a datos de caídas experimentales para revisar posibles estructuras que al construir el histograma total no pueden ser vistas, y encontrar de esta manera la forma en la cual se realiza la ruptura. El histograma total se logra proyectando todos los histogramas en plano XZ (ver figura 98), de esta manera lo que se logra con este método es disminuir el efecto de apantallamiento sobre la estructura del histograma que produce el ruido de fondo original de cada curva.

111

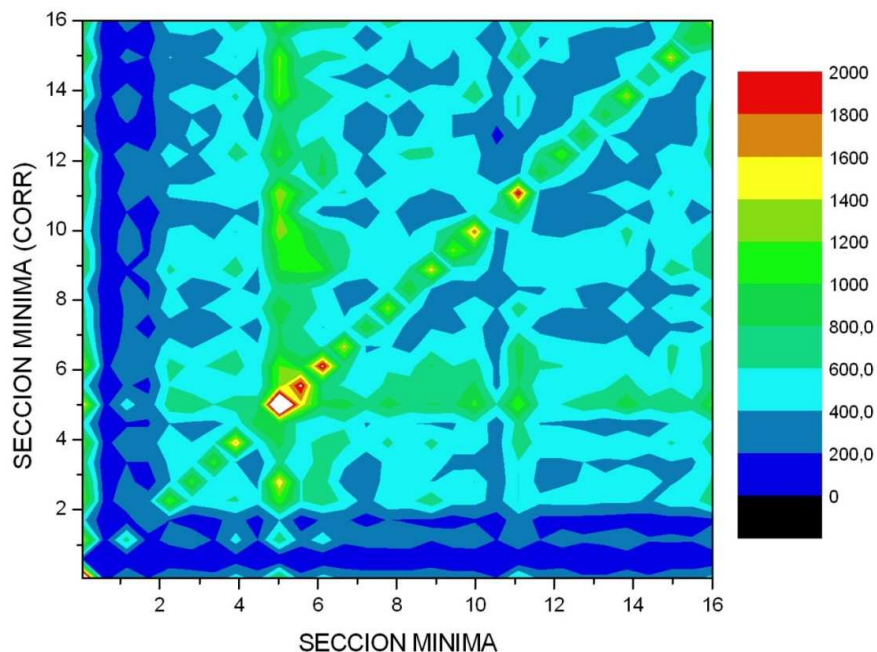


Figura 100. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [111], tamaño A, 4 K. Se observa el gran pico o máximo en 5, distinguiendo con más resolución dos máximos de sección. La diagonal muestra los picos que sobresalen del histograma (máximos usados en la definición del tipo de capa en el cuello).

El método original solo se aplica a la correlación entre 100 curvas para una caída desde conductancia 4 a 1, analizando solo la combinación entre 3 escalones. Nosotros podemos analizar, toda la curva, sin importar la resolución o el número de muestras. Esto hace más robusta esta metodología, además de ser fácil de entender y sencilla de aplicar, tanto a nuestros datos simulados como a las medidas experimentales, en lo referente a las curvas de caída de conductancia.

A partir de este mapa se obtienen las posiciones de los máximos locales y el orden del pico, se distinguen secuencias de evolución de ruptura, como es el caso de la sección estable pre-pentagonal discutida en el capítulo 6. En las tres orientaciones estudiadas a 4 K del cobre, se puede observar un máximo entre  $Sm\sim 11$  y  $Sm\sim 12$ , demostrando una estabilización en esta sección siempre que se genera la sección  $Sm\sim 5$ . Esto no implica que se formen cadenas pentagonales, pero sí que todas las cadenas pentagonales formadas desde sección inicial alta (tamaño A) pasan por esta configuración  $Sm\sim 12$ .

En [100] (figura 99) la secuencia de sección vista en  $Sm\sim 5$  es :  $Sm\sim 14$ ,  $Sm\sim 12$  y antes de formar la sección 5,  $Sm\sim 9$ . En [111] (figura 100), aunque es muy tenue, se presenta la secuencia  $Sm\sim 14$ ,  $Sm\sim 11$ ,  $Sm\sim 9$ , y antes de formarse la sección 5, se forma una sección  $Sm\sim 6$ , comparando con las secciones mostradas en la figura 93 y 94, se presenta una similitud entre las secciones transversales que se distinguen como caras parciales de una morfología ortogonal y la secuencia de pico al separar las curvas (se debe tomar en cuenta que en el eje Y se ordenan los histogramas por sección), de esta manera queda demostrada otra de nuestras

hipótesis que consistía en esperar que antes de producirse la cadena pentagonal se producen secciones (que podrían formar cadenas de corta longitud) estables más altas. En [110] la secuencia es similar a [100], solo que en torno a  $Sm \sim 7$  se presenta un pico que no se puede distinguir muy bien en el histograma original por efecto del pico en  $Sm \sim 8$ .

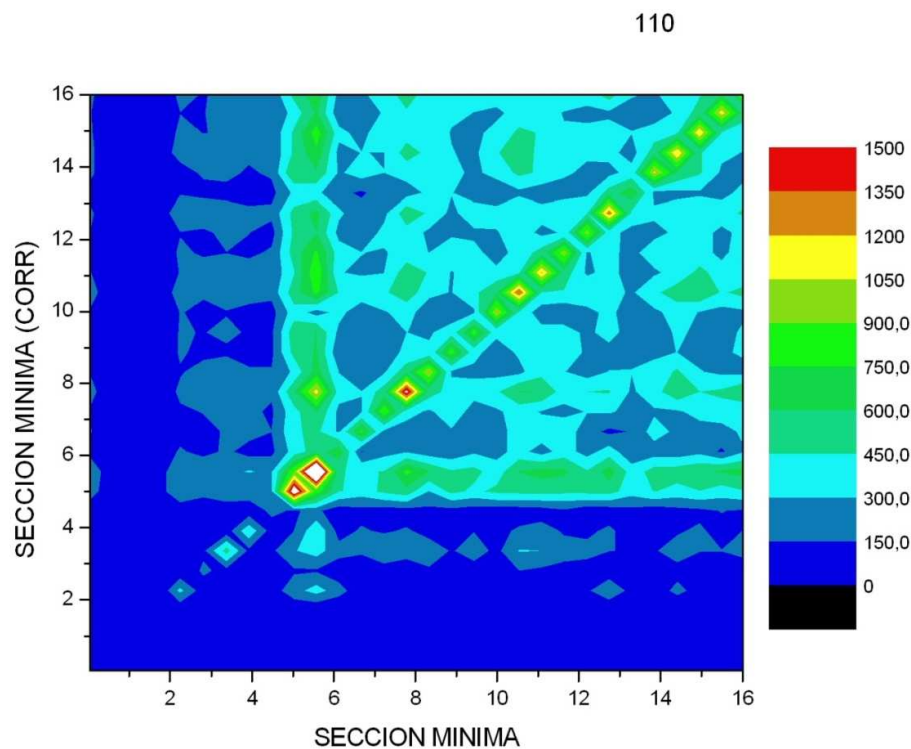


Figura 101. Mapa de la correlación entre histogramas contruidos por medio de la separación de curvas. Cobre dirección [111], tamaño A, 4 K. Se observa el gran pico o máximo en 5, distinguiendo con más resolución dos máximos de sección. La diagonal muestra los picos que sobresalen del histograma (máximos usados en la definición del tipo de capa en el cuello).

Una perspectiva que nos brinda el método de separación de curvas, es poder distinguir dentro de las curvas de caída de conductancia el tipo de secuencia que tiene una curva, de esta manera se podría tener un análisis del tipo de orientación que tiene el cuello al realizarse la ruptura. En general esta discusión es

presentada en experimentos donde no se tiene control de la cara o dirección en la cual se estira. Aunque González y colaboradores 2004 (González 2004), muestran posibles modelos para distinguir teóricamente las distintas orientaciones que forman el histograma, haciendo posible en nuestra simulación construir un histograma con la probabilidad calculada para cada cara, como se muestra en el trabajo de Peláez y colaboradores del 2010 (Peláez 2010). Ya que este tema se puede abordar de forma inversa, con ayuda de las curvas experimentales se pueden separar y demostrar cuantas tienen una secuencia de caída de la dirección [100], [110] o [111], o cualquier otra cara presente en el histograma de conductancia. De esta forma se tendría un mecanismo por medio del cual suplementar las medidas realizadas con equipos más sofisticados como el HRTEM, sin renunciar a la visión estadística del experimento.



## Capítulo 8

### Conclusiones Generales

- Se ha diseñado e implementado un método de simulación, mediante técnicas de Dinámica Molecular de rupturas de nanocontactos metálicos, por medio del cual se obtiene información sobre las características de cada nanocontacto durante su evolución debido a fuerzas de tensión longitudinal que lo deforman hasta la ruptura. Todas las características del nanocontacto en cada instante se determinan a partir del conocimiento del conjunto de coordenadas atómicas. Los parámetros más importantes que se pueden determinar son la elongación del nanocontacto, la sección mínima, el radio mínimo, la fuerza aplicada sobre los soportes laterales unidos solidariamente con el nanocontacto, y el tensor de esfuerzos. La evolución de un nanohilo hasta su ruptura puede depender de diversos factores como son: velocidad de estiramiento, geometría inicial (tamaño y forma) del nanohilo, dirección cristalográfica en la que se aplica el estiramiento, temperatura, etc.
- Nuestra aproximación utiliza el método EAM para describir las interacciones atómicas. Este método ha sido empleado en sistemas de muy diversas coordinación media y permite abordar problemas fuera del alcance de las técnicas *ab initio* que tan rápidamente se han extendido.

- El uso de potentes sistemas de cálculo nos ha permitido determinar cientos de eventos de ruptura y almacenar esta información con el fin de realizar estudios estadísticos como los que se llevan a cabo experimentalmente y que han permitido estudiar fenómenos como la cuantización de la conductancia, la aparición de números mágicos, o la estructura de cadenas monoatómicas. La determinación de histogramas de la conductancia es imposible con las metodologías *ab initio* actuales.
- Se han obtenido los histogramas de sección mínima  $H(S_m)$  para los tres metales en estudio: níquel, cobre y aluminio; encontrando mucha similitud entre los máximos del histograma de sección mínima y los histogramas de conductancia obtenidos experimentalmente para estos elementos.
- La variación de las condiciones iniciales, como tamaño de la sección inicial, temperatura y dirección cristalográfica de estiramiento producen cambios significativos en los histogramas de sección mínima. En concreto, el estiramiento a lo largo de la orientación [111] proporciona comportamientos distintos de los observados cuando se estira en las direcciones [100] y [110].
- Se ha ideado un método mediante el cual se pueden distinguir los cuellos que producen una ruptura tipo monómero o dímero, de forma que se puede obtener una estadística de la probabilidad de ocurrencias de estos tipos de rupturas y asociarlas con la morfología de los histogramas de sección mínima. Se ha estudiado la dependencia de esta probabilidad con la

orientación, y la temperatura. Además nuestra metodología permite identificar el entorno local de los átomos que forman el núcleo central de las estructuras de tipo monómero o dímero.

- Los resultados para la población de monómeros y dímeros varían para cada material, sin embargo se demuestra que las configuraciones de vecindad de planos alrededor de estas estructuras, presentan asimetría en más de un 50% , en contraposición a las condiciones iniciales propuestas por diferentes grupos para realizar cálculos de conductancia sobre estructuras de nanohilos. Es decir, los cálculos *ab initio* deberían incluir esta nueva componente en el futuro y tener en cuenta la existencia de una rica “fauna” de geometrías en el entorno de los átomos que forman la parte más estrecha del nanocontacto.
- La distribución de planos alrededor de un monómero conserva un comportamiento específico para cada dirección de estiramiento, siendo la más periódica y uniforme la distribución de planos en la orientación [111].
- Las que muestran menos uniformidad en la distribución de planos son las rupturas de nanohilos estirados en la dirección [110]. Esto quiere decir que desde el punto de vista del transporte electrónico, la resistencia/conductancia de un monómero o dímero puede estar condicionada tanto por el entorno local como por la existencia de un cierto grado de desorden de largo alcance que puede determinar una degradación de dicho transporte.

- Se ha observado para deformaciones a lo largo de las direcciones [110] y [100] que el histograma de sección mínima presenta una gran pico en la región  $S_m=5$ . Dicha estructura está relacionada con la formación de cadenas de sección pentagonal. Estas estructuras, llamadas cadenas pentagonales o icosaédrica, son muy estables ya que presentan una coordinación relativamente elevada.
- Se desarrolló una metodología y un código por medio del cual se pueden identificar de manera clara las cadenas pentagonales o icosaédricas del resto de estructuras que forman el pico en  $S_m \sim 5$ . Dicha metodología permite identificar otros parámetros como la longitud máxima de la cadena icosaédrica que se forma o el número de planos que la cadena icosaédrica puede llegar a tener.
- A partir de la distribución de los ángulos entre vectores de posición de los átomos que forman una cadena o función angular se definen las longitudes de las cadenas pentagonales, y se determina el número de planos pentagonales que la componen.
- Hemos demostrado que la probabilidad de encontrar cadenas pentagonales en un experimento de ruptura de uniones metálicas varía con la temperatura, presentando una temperatura óptima para cada orientación y material estudiado. Este máximo ocurre por la presencia de dos factores: a bajas temperaturas el sistema es incapaz de explorar todas las configuraciones durante la ruptura y es difícil nuclear a partir de un punto

dado toda una cadena pentagonal. Cuando la temperatura crece, la presencia de cierto grado de desorden permite explorar un mayor número de configuraciones y de esta forma se facilita la creación de estructuras no cristalinas. En nuestro caso, la presencia de una fuerza longitudinal proporciona una dirección privilegiada (la de estiramiento) y las estructuras formadas tienen formas cuasi unidimensional. A medida que aumenta la temperatura comienzan a aparecer procesos difusivos, que dan lugar a la ruptura de la región en la que la cadena pentagonal y el resto del nanocontacto se unen. Por lo tanto es evidente que debe existir una temperatura óptima para la fabricación de los nanohilos icosaédricos.

- La distribución de tiempo de rupturas para las cadenas icosaédricas demuestra su gran estabilidad temporal, lo que es un indicio de su elevada estabilidad y su gran capacidad de autoensamblado. La distribución de longitudes de las cadenas pentagonales muestra la presencia de un arreglo en planos sucesivos de los anillos pentagonales, con una separación cercana a la calculada por otros autores.
- A través de los distintos análisis de fuerzas, se demostró la estabilidad del cuello pentagonal frente a tensión axial y cortante. Dichas estructuras, además, permanecen estables tras la ruptura, lo que permite obtener sistemas con un elevado parámetro de forma (*aspect ratio*) de utilidad en aplicaciones como emisión de campo, microscopía STM, etc.

- En diferentes ocasiones a lo largo de este trabajo se ha constatado que existe una relación entre la sección inicial del nanocontacto y la probabilidad de encontrar una cadena pentagonal al realizar el rompimiento de nanocontactos. Se ha observado también la existencia de ciertas configuraciones de tipo cadena pre-pentagonal, como ha sido reportado por otros autores, que permite la formación relativamente rápida de una cadena icosaédrica.
- Se han utilizado programas de cálculo ya existentes para determinar la distribución de esfuerzos, el parámetro de von Mises, y el coeficiente de deformación. Estos análisis son de gran ayuda a la hora de analizar la estabilidad del cuello en presencia de fuerzas externas, arrojando luz sobre los mecanismos de ruptura de los nanohilos metálicos.
- Se demuestra que la estructura de arreglos en capas se presenta para nanocuellos de cobre, aluminio y níquel, explicando la existencia de un cruce entre las capas electrónicas y las de origen iónico o atómico, tal y como se ha comprobado experimentalmente. Se ha observado que la posición de los picos de los histogramas de sección mínima, estudiados en la región de grandes secciones, nos permite obtener información sobre la forma en la que se produce la aparición de subcapas tanto hexagonales como octogonales, aunque la forma concreta de formación de estas capas y subcapas depende del material. Los datos nos permiten construir curvas en las que se representa el orden de cada pico versus el radio de la sección. Se

demuestra que estas curvas son rectas cuyas pendientes, calculadas teóricamente, coinciden con los resultados experimentales.

- En particular se muestra la existencia de un arreglo de capas y subcapas en el histograma de sección mínima del níquel, fenómeno no observado hasta la fecha por otros autores y que abre la puerta a nuevos experimentos.
- Se propone una metodología por medio de la cual distinguir las diferentes orientaciones de ruptura en experimentos donde se generan histogramas tanto de conductancia como de sección mínima.

## **Posibles líneas de trabajo en el futuro.**

Es cierto que nuestros estudios están basados en aproximaciones semiclásicas para la descripción de las interacciones entre los átomos que forman los nanohilos metálicos que hemos elegido para su estudio. Este tipo de aproximación suele plantear problemas a la hora de describir las propiedades de sistemas de muy baja dimensionalidad, mientras que los cálculos de primeros principios no presentan esta problemática. Sin embargo, los cálculos de dinámica molecular usando técnicas de primeros principios son costosísimos (dos o tres órdenes de magnitud mayores en términos de tiempo de cálculo). Dado que muchos resultados experimentales abordan el estudio del transporte electrónico en nanocontactos de una manera estadística, mediante la acumulación de datos de miles de rupturas, se

hace necesario también el abordar teóricamente estos sistemas desde una perspectiva estadística. Sin embargo, esta perspectiva estadística no puede ser abordada desde las técnicas de primeros principios dadas las limitaciones de nuestros sistemas de computación. Es en este punto, donde las aproximaciones semiclásicas son imbatibles hoy por hoy.

Seguramente se requiera una década más para poder estudiar mediante métodos *ab initio* las propiedades estadísticas de los nanocontactos metálicos sujetos a fuerzas de deformación. Mientras tanto existe un margen de maniobra muy grande para poder seguir utilizando las aproximaciones semiclásicas en los estudios de las propiedades electromecánicas de los nanocontactos, por lo que es posible extender todas las metodologías desarrolladas hasta ahora para enfrentarse a nuevos problemas. Las posibles extensiones de este trabajo, entre otras, pueden ser algunas de las siguientes: (i) el estudio de la ruptura de nanocontactos en los que la dirección de estiramiento no coincide con la del eje principal del nanocontacto, favoreciendo seguramente los cambios en la población de monómeros y dímeros; (ii) el estudio de la dependencia de la dinámica del nanocontacto con respecto de otros parámetros como la forma inicial del nanohilo o la velocidad de estiramiento; (iii) la posibilidad de realizar simulaciones más realistas en las que se tenga en cuenta tanto la fase de indentación como la de retracción en sistemas de tipo punta-plano en los que es posible tener orientaciones cristalográficas diferentes; (iv) la posibilidad de realizar ciclos de indentación-retracción imitando los métodos experimentales; y (v) la



incorporación de modelos más realistas para la interacción (tipo *tight-binding*) que permitan determinar la conductancia de forma más precisa que con la expresión de Sharvin.

Además no debemos olvidar que es factible la realización de medidas experimentales sobre sistemas similares a los estudiados en este trabajo, de manera que se puedan corroborar los cambios en la estructura del histograma de conductancia al variar la temperatura,. Además existe la posibilidad de distinguir experimentalmente las distintas direcciones cristalográficas, usando el método expuesto en el capítulo 7. Este tipo de mediciones pueden ser abordadas en el grupo de Laboratorio de Física de la Materia Condensada, del Centro de Física del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, donde funciona un STM para ruptura de nanouniones, y con el que se ha mantenido una estrecha colaboración en los años pasados.

## Bibliografía

(Agraït 1993) N. Agraït, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B 47, 12345 – 12348 (1993).

(Agraït 1995) N. Agraït, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B 74, 20, 3995-3999 (1995).

(Agraït 2003) Nicolas Agraït, Alfredo Levy Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek. Physics Reports 377, 81–279 (2003).

(Amorim 2007) E. P. M. Amorim, A. J. R. da Silva, A. Fazzio and E. Z. da Silva. Nanotechnology 18 145701 (4pp) (2007).

(Andersen 1980) H.C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980).

(Angulo 1994) R. Angulo and E. Medina. Journal Statistical Physics 75, 135. (1994).

(Ashcroft 1976) Ashcroft,M.; Mermin,N. 1976. Solid State Physics. First Edition. Orlando. Harcourt College Publishers. 826 (1976).

(Bahn 2001)S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 26, (2001).

(Baibich 1988) M. N. Baibich , J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas Physical Review Letters **61** (21): 2472–2475. (1988).

(Binnig 1982) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, y E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 1, 57 (1982).

(Binnig 1986) Binnig G, Quate CF, Gerber C. *Phys Rev Lett.* Mar 3;56(9):930-933. (1986).

(Bitar 1995) L. Bitar, P.A. Serena, P. García-Mochales, N. García and V.T. Binh. *Surf. Sci.* 339 (1995).

(Bratkovsky 1995) Bratkovsky, A.M., Sutton, A.P. and Todorov, T.N. *Phys. Rev. B*, Vol. 52, p. 5036. (1995).

(Brenner 1990) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).

(Bulienkov 2001) Bulienkov, N. A. & Tytik, D. L.. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 50, 1-19, ISSN: 1066-5285. (2001).

(Buttiker 1988a) M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer y S. Pinhas. *Phys. Rev. B* 31, 6207 (1985),

(Buttiker 1986) M. Buttiker. *Phys. Rev. Lett.* 57, 1761 (1986),

(Buttiker 1988b) M. Buttiker. *IBM J. Res. Dev* 32, 63 (1988), M. Buttiker. *IBM J. Res. Dev* 32, 317 (1988).

(Calvo 2009) Calvo, M. R.; Caturla, M. J.; Jacob, D.; Untiedt, C. and Palacios, J.J.; arXiv:0906.3244v1 [cond-mat.mes-hall] 17 Jun 2009

(Car 1985) R. Car, M. Parrinelo. *Phys. Rev. Lett.* 55, 22, 2471 (1985)

(Cheng 2009) Zhida Cheng, Jing Zhu, and Zheng Tang. *J. Appl. Phys.* 105, 103906 (2009)

(Costa-Krämer 1995) Costa-Krämer, Garcia N.; Garcia-Mochales P.; Serena P.A., *Surface Science* 342, L1144 (1995).

- (Costa-Krämer 1997) J.L. Costa-Krämer. Phys. Rev. B. 55, R4875 (1997).
- (Crick 1956) F. H. C. CRICK & J. D. WATSON, *Nature*. 177, 473-475 (10 (1956)
- (Daw 1983) M. S. Daw and M. I. Baskes, Physical Review Letters. 50, 1285 (1983)
- (Diao 2003) Jiankuai Diao, Ken Gall and Martin . Dunn. Nature Materials. VOL 2 , OCTOBER (2003)
- (Díaz 2006) M. Díaz, J.L. Costa-Krämer, P.A. Serena. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 305 497–503 (2006).
- (Erts 2000) D. Erts, H. Olin, L. Ryen, E. Olsson, and A. Tholen. Phys. Rev. B 61, 12725 (2000).
- (Eigler 1990) D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Nature 344, 524 (1990).
- (Frenkel 2002) Frenkel, D. Smit, B.. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. First Edition. New York. Academic Press. 638. (2002).
- (García-Mochales 1997) P. García-Mochales y P.A. Serena, Phys. Rev. Lett. **79**, 2316, (1997).
- (García 1999) N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, Phys. Rev. Lett. 82, 2923 – 2926 (1999).
- (García-Mochales 2005) P. García-Mochales, P.A. Serena, C.Guerrero, E. Medina, A. Hasmy. *Materials Science-Poland*, Vol. 23, No. 2, (2005).

(García-Mochales 2008a) García-Mochales, P.; Paredes, R.; Peláez, S. & Serena, P. A. *Nanotechnology*, 19, 225704, ISSN: 0957-4484. (2008a).

(García-Mochales 2008b) García-Mochales, P.; Paredes, R.; Peláez, S. & Serena, P. A. *Journal of Nanomaterials*, 361464, ISSN: 1687-4[110]. (2008b).

(García-Mochales 2008c) García-Mochales, P.; Paredes, R.; Peláez, S. & Serena, P. A. *Phys. Status Solidi A*, 205, 1317-1323, ISSN: 1862-6300. (2008c).

(Gillingham 2003) Gillingham, D. M.; Linington, I.; Müller, C. and Bland, J.A.C. *Journal Appl. Phys.* **93**, 7388 (2003)

(Gillingham 2004) D. M. Gillingham, C. Müller, and J. A. C. Bland, *J. App. Phys.* 95 6995 (2004).

(Gimzewski 1987) J. Gimzewski and R. Möller, *Phys. Rev. B* 36, 1284. (1987).

(González 2004) González J.C., Rodrigues V., Bettini J., Rego L.G., Rocha A.R., Coura P.Z., Dantas S.O., Sato F., Galvao D.S., Ugarte D., *Phys Rev Lett.* 93(12):126103 (2004).

(Gould 2006) Harvey Gould, *An Introduction To Computer Simulation Methods: Applications To Physical Systems* (3rd Edition), Addison Wesley (2006)

(Guerrero 2004) Guerrero, C.; Villaroel, J.; Medina, E.; Hasmy, A; Serena P.A. *Int. J. of Nanotechnology*. Vol 1 N 3, 265-291 (2004).

(Gülseren 1998) O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998).

(Haile 1997) J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods* Wiley Interscience (1997).

- (Hansen 1997) K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. *Physical Review B*, Volume 56, Number 4. (1997).
- (Hasmy 2001) A. Hasmy, E. Medina, P.A. Serena, *Phys. Rev. Lett.* 86 5574–5577. (2001).
- (Hasmy 2005) A. Hasmy, A. J. Pérez-Jiménez, J. J. Palacios, et al., *Physical Review B*, vol. 72, no. 24, (2005).
- (Hasmy 2008) A. Hasmy, L. Rincón, R. Hernández, V. Mujica, M. Márquez, and C. González. *Phys. Rev. B* 78, 115409 (2008).
- (de Heer 1993) W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* 65, 611–676 (1993).
- (Heerman 1990) D.W. Heermann. *Computer simulation method*, Springer Verlag, Heidelberg (1990).
- (Herrmann 1984a) Herrmann, H. J. & Stanley, H. E. *Phys. Rev. Lett.*, 53, 1121-1124. (1984).
- (Herrmann 1984b) Herrmann, H. J. Hong, D. C. and Stanley, H. E. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 17, L261-266. (1984).
- (Ho 2008) Ho, G.; Ligneres, V. y Carter, E.A. *Computer Physics Communications* 179, 839 – 854. (2008).
- (Hung 2009) Hung, L. y Carter E.A. *Chemical Physics Letters* 475, 163 - 170 (2009)
- (Irmy 1997) Y. Irmy, *Introduction to Mesoscopic Physics*. New York: Oxford Univ. Press, (1997)
- (Jacob 2005) Jacob, D.; Fernández-Rossier, J. & Palacios, J. J. *Phys. Rev.*

*B*, 71, 220403. (2005).

(Kang 2002a) Jeong Won Kang; Ho Jung Hwang. *Molecular Simulation*, Volume 28, Issue 12 , pages 1021 – 1030. (2002).

(Kang 2002b) Jeong Won Kang, Jae Jeong Seo and Ho Jung Hwang *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 8997-9005 (2002)

(Kang 2003) Jeong Won Kang and Ho Jung Hwang, *Computational Materials Science*. Volume 27, Issue 3, May 2003, Pages 305-312 (2003)

(Kerguignas 1980) M. Kerguignas y G. Caignaert. *Resistencia de Materiales*. Reverté, Barcelona (1980).

(Klavsyuk 2004) A.L. Klavsyuk, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, A.M. Saletsky, P. Bruno, I. Mertig . *Surface Science* 566–568 944–948 (2004)

(Knight 1984) W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* 52, 2141–2143 (1984).

(Kondo 2000) Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* 289, 606–608 (2000).

(Krans 1995a) J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, L.J. de Jongh, *Nature* 375, 767–769 (1995).

(Krans 1995b) Krans, J.M.; Muller, C.J.; van der Post, N.; Postma, F.R.; Sutton, A.P.; Todorov, T.N.; and van Ruitenbek, J.M.. *Physical Review Letters* **74**, 11, 2146 (1995).

(Kurio 2007) Yoshihiko Kurui, Yoshifumi Oshima and Kunio Takayanagi *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 123601(2007)

(Landauer 1957) R. Landauer. IBM J. Res. Dev. 1, 223 (1957), R. Landauer. Phil. Mag. 21, 683 (1970).

(Landman 1990) U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, Science 248, 454–461 (1990).

(Lennard-Jones 1924) Jones, J.E. Proc. R. Soc. London, Ser. A 106, 441, (1924)  
 Jones, J.E. Proc. R. Soc. London, Ser. A 106, 463, (1924)

(Li 2000) C. Z. Li, H.X. He, y N. J. Tao, Applied Physics Letters, 77, 24 (2000)

(Li 2003) Li, J. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 11: 173 – 177, (2003)

(Li 2008) J.H. Li, X.D. Dai, S.H. Liang, K.P. Tai, Y. Kong, B.X. Liu. Physics Report 455, 1-134 (2008)

(Mares 2004) Mares A I, Otte A F, Soukiassian L G, Smit R H M and van Ruitenbeek J M, *Phys. Rev. B* 70 073401, (2004)

(Mares 2005) I. Mares and J. M. van Ruitenbeek. PHYSICAL REVIEW B **72**,205402 (2005).

(Mares 2007) Mares A I, Urban D F, Bürki J, Grabert H, Stafford C A and van Ruitenbeek J M .*Nanotechnology* 18 265403 (2007).

(Martin 2008) J. A. Martin, C. Briones, E. Casero, P.A. Serena, Nanociencia y Nanotecnología, FECYT, Madrid, España, (2008)

(Maxwell 1904) C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Claredon, Oxford,1904).



(Medina 2003) E. Medina, M. Díaz, A. Hasmy, P. Serena, C. Guerrero, J. Costa-Krämer. Physical Review Letters 91, 026802, (2003)

(Mishin 1999) Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos. Physical Review B. 59,3393 (1999)

(Mishin 2001)Y. Mishin, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter and J. D. Kress. Physical Review B, Volumen 63, 224106 (2001)

(Morse 1929) P. M. Morse. Phys. Rev. 34, 57-64, (1929)

(Muller 1992) C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, Physical Review Letters, Vol. 69, 140 (1992)

(Olesen 1994) Olesen, L.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F.; Schotz, J.; Stoltze, P.; Jacobsen, K.W.; and Norskov, J.K. Physical Review Letters **72**, 2251-2254 (1994).

(Olesen 1995) Olesen, L.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F.; Schotz, J.; Stoltze, P.; Jacobsen, K.W.; and Norskov, J.K.. Physical Review Letters **74**, 2147 (1995)

(Onishi 1998) Onishi, Kondo and Takayanagi, Nature 395, 780 (1998).

(Ono 1999) Ono,T.; Ooka, Y.; Miyajima, H. and Otani, Y. Applied Physics Letters 75(11), 1622-1624 (1999)

(Oshima 1998) Oshima, H. and Miyano, K. Applied Physics Letters **73**, 2203-2205 (1998)

(Palotás 2004) K. Palotás, B. Lazarovits, L. Szunyogh, and P. Weinberger. PHYSICAL REVIEW B 70, 134421 (2004)

- (Pang 1997) T. Pang, An introduction to computational physics Cambridge University Press, UK (1997).
- (Pauly 2006) Pauly, F.; Dreher, M.; Viljas, K. J.; Häfner, M.; Cuevas, J. C. & Nielaba, P.. *Phys. Rev. B*, 74, 235106. (2006)
- (Peláez 2006) Peláez, S.; García-Mochales, P.; Serena, P.A. *Phys. Status Solidi A* 203, 1148-1153 (2006)
- (Peláez 2009) Peláez, S.; Guerrero, C.; Paredes, R.; Serena, P. A. & García-Mochales P. *Phys. Status Solidi C*, 6, 2133-2138, ISSN: 1610-1634. (2009).
- (Peláez 2010) Samuel Peláez, Carlo Guerrero, Ricardo Paredes, Pedro A. Serena, and Pedro García-Mochales. NANOWIRES, Modelling Metallic Nanowires Breakage for Statistical Studies: Ni Case as Example (en prensa)
- (Peng 2009) Peng, C.; Gong, J. and Wang, Li. *Computational Materials Science* 46, 229 – 232 (2009)
- (Rapaport 1995) D.C. Rapaport, The art of Molecular Dynamics simulation, (Cambridge University Press, 1995).
- (Saito 1998) Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. "Physical Properties of Carbon Nanotubes". Imperial College Press (London) (1998)
- (Sen 2002) Prasenjit Sen, O. Gülseren, T. Yildirim, Inder P. Batra, and S. Ciraci. *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 65, 235433 (2002)
- (Sharvin 1965) Y.V. Sharvin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 48, 984 (1965). [*Sov. Phys. JEPT* 21, 655 (1965)].

- (Shimizu 2007) Futoshi Shimizu, Shigenobu Ogata and Ju Li. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 11 pp. 2923 to 2927 (2007).
- (Sirvent 1996) Sirvent, C.; Rodrigo, J. G.; Vieira, S.; Jurczyszyn, L.; Mingo, N. & Flores, F.. *Phys. Rev. B*, 53, 16086-16090. (1996)
- (Smit 2001) R.H.M. Smit, C. Untiedt, A.I. Yanson, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rev. Lett.* 87,266102 (2001)
- (Smit 2003) R. H. M. Smit, "From quantum point contacts to monatomic chains: fabrication and characterization of the ultimate nanowire," Ph. D. thesis, Universiteit Leiden, Leiden, The Netherlands, (2003).
- (Smit 2004) R.H.M. Smit, C. Untiedt and J.M. van Ruitenbeek, *Nanotechnology* **15** S472-S478, (2004)
- (Sullivan 2005) M.R. Sullivan, D.A. Boehm, D.A. Ateya, S.Z. Hua, H.D. Chopra, *Phys. Rev. B* 71 024412. (2005)
- (Sutrakar 2008) Vijay Kumar Sutrakar and D Roy Mahapatra. *J. Phys.: Condens. Matter* 20 335206 (6pp) (2008)
- (Sutrakar 2009) Vijay Kumar Sutrakar and D Roy Mahapatra. *Nanotechnology* 20 045701 (2009)
- (Sutton-Chen 1990) A. P. Sutton and J. Chen, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990)
- (Taniguchi 1974) N. Taniguchi. On the Basic Concept of 'Nano Technology'. *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II British Society of Precision Engineering*, (1974).
- (Tersoff 1988) J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988)

(Torres 1994) J.A. Torres, J.I. Pascual, J.J. Sáenz, Phys. Rev. B 49 16581–16584.  
(1994)

(Tosatti 2001) E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, and F. D. Di Tolla, Science 291, 288 (2001).

(Untiedt 2004) Untiedt, C.; Dekker, D. M. T.; Djukic, D. and van Ruitenbeek, J. M., Phys. Rev. B 69, 081401 (2004).

(Untiedt 2007) C. Untiedt, M. J. Caturla, M. R. Calvo, J. J. Palacios, R. C. Segers, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. 98, 206801 (2007).

(Urban 2004) D.F. Urban, J. Bürki, A.I. Yanson, I.K. Yanson, C.A. Stafford, J.M. van Ruitenbeek, Hermann Graberta. Solid State Communications 131 609–614 (2004)

(Verlet 1967) L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967)

(Wang 2006) Baolin Wang, Jijun Zhao, Xiaoshuang Chen, Daning Shi and GuanghouWang. Nanotechnology 17 3178–3182 (2006)

(Wawrzyniak 2009) M. Wawrzyniak, J. Martinek, B. Suslac and G. Ilnicki, Proceedings of the European Conference \Physics of Magnetism" (PM'08), Pozna 2008, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 115 (2009)

(van Wess 1988). van Wess, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Jouwenhover, D. van der Marel and C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. 60, 848 (1988).

(Yang 2009) Yang, Z.; Lu, Z.; y Zhao Y. Computational Materials Science 46, 142 – 150 (2009)

- (Yanson 1998) I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït & J. M. van Ruitenbeek, *Nature* 395, 783-785 (1998)
- (Yanson 1999) A. I. Yanson, I. K. Yanson & J. M. van Ruitenbeek. *NATURE* . VOL 400 . 8 JULY (1999)
- (Yanson 2000) A.I. Yanson, I.K. Yanson, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rev. Lett.* 84 5832–5835. (2000)
- (Yanson 2001) A.I. Yanson, I.K. Yanson, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rev. Lett.* 87 216805. (2001)
- (Yanson 2008) K. Yanson, O. I. Shklyarevskii, J. M. van Ruitenbeek, and S. Speller. *Physical Review B* **77**, 033411 (2008)
- (Yip 2005) Sidney Yip (editor). *Handbook of Materials Modeling*. Springer, Nertherlands (2005)
- (Yuan 2006) S.P. Yuan and P.X. Jiang. *International Journal of Thermophysics*. Vol 27, 2, 581 (2006)

## **Apéndice A:**

### **CURRICULUM VITAE**

#### *Datos Personales*

Nombre: Carlo Guerrero

Nacionalidad: Venezolano

Lugar y fecha de nacimiento: Maracaibo, Zulia. Enero 6 de 1979

#### *Estudios realizados*

Licenciado en Física: Universidad del Zulia.

#### *Cargos desempeñados*

Preparador Física I (LUZ) 1997-2001, profesional asociado a la investigación 2002 (IVIC), estudiante graduado de doctorado IVIC 2002-2010, Becario Académico LUZ 2003-2005, Profesor Agregado LUZ 2005-2010.

#### *Campos en los que ha trabajado y/o publicado*

Dinámica Molecular, Sistemas mesoscópicos, Nanolitografía por haz de electrones, Películas Magnéticas, Semiconductores (8 publicaciones tipo A).

#### *Honores y distinciones*

PPI 1: 2003-2005, 2005-2007. Becario Excelencia IVIC, Premio máxima calificación LUZ, primer lugar de la promoción, Premio HP TNT 2002. Mención Honorífica Simposio de Ideas Creativas 2010.